# Über das Wachsen von Kristallpolyedern in ihrem Schmelzfluss.

Von

**R. Nacken** in Tübingen.

Mit Taf. V und 8 Textfiguren.

## I.

Werden in nicht zu engen, dünnwandigen Röhrchen unterkühlte Schmelzen reiner Stoffe durch Impfen zur Kristallisation gebracht, so schreitet von der Impfstelle aus die Kristallisation mit einer Geschwindigkeit vorwärts, deren Größe in weiten Grenzen mit der Unterkühlungstemperatur veränderlich ist. Übereinstimmend sind in mehreren Arbeiten[1] die hierbei auftretenden Erscheinungen etwa folgendermaßen beschrieben worden:

[1] Genannt seien die folgenden Arbeiten: D. Gernez, Compt. rend. **95**. 1278. 1882; **97**. 1298, 1366, 1433. 1884. — B. Moore, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**. 525. 1893. — O. Tumlirz, Sitzungsber. Akad. Wien. Math.-nat. Kl. **103**. Abt. IIa. 266. 1894; **100**. Abt. IIa. 1197. 1891. — G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**. 326. 1897; **25**. 441. 1898; **25**. 480. 1898; **26**. 307. 1898; **27**. 222. 1898; **28**. 96. 1899; **29**. 51. 1899. — G. Tammann und Jakob Friedländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**. 152. 1897. — A. Bogojawlensky, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**. 585. 1898. — W. Borodowsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**. 75. 1903. — G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. 131—148. — E. v. Pickardt, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. 17. 1903. — H. A. Wilson, Proceed. Cambr. Phil. Soc. **10**. I. 25; — Phil. Mag. 5. Ser. **50**. 238. 1900. — Ch. Leenhardt, Thèses de Paris. Paris A. Herrmann 1908, bei G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**. 171. 1913. — K. Grinakowski, Journ. russ. Phys. Chem. Ges. **45**. 1210. 1913, nach Chem. Zentralbl. 1913. II. 2076.

Befinden sich die Röhrchen in Bädern auf Schmelztemperatur, so erfolgt eine Verschiebung der Grenze zwischen amorpher und kristallisierter Phase nicht. Auch bei sehr starken Unterkühlungen läßt sich häufig ein Zustand erreichen, bei dem die Verschiebungsgeschwindigkeit praktisch gleich Null geworden ist. Zwischen diesen Temperaturgrenzen liegen mehrere Gebiete, die sich äußerlich durch die Art der Abgrenzung der wachsenden Kristallaggregate kennzeichnen. Unmittelbar unterhalb der Schmelztemperatur $T_s$, in einem Gebiet A, treten in den Röhren, besonders in solchen von größerer lichter Weite, einzelne Kristallfäden auf, die sich den Wandungen anschmiegen und häufig spiralig an ihnen entlang laufen. Eine schärfere Grenze bildet sich erst im Gebiet B dadurch aus, daß sich hier die Kristallfäden mehr parallel zur Wand anordnen. Eine innere Zone bleibt aber auch hier noch flüssig, so daß die Kristallisation peripherisch schneller erfolgt, als im Innern des Rohrs. Erst bei weiteren Unterkühlungen in den Gebieten C und D füllt sich auch diese Zone gleichmäßig mit Kristallen und die Grenzfläche zwischen amorpher und kristallisierter Phase, durch spitze Endigungen von Kristallfäden oder von mehrfach geknickten Flächen gebildet, kann deutlich erkannt werden.

Diese nicht scharf voneinander getrennten Temperaturgebiete sind weiter dadurch unterschieden, daß in ihnen die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) verschiedene Werte besitzt. Von Null durch A und B ansteigend erreicht die K.-G. einen größten Wert im Gebiet C. Im Gebiet D nimmt sie wieder ab und nähert sich bei starken Unterkühlungen praktisch dem Nullwert.

Die Folge der Erscheinungen kann somit dargestellt werden durch eine Kurve $T_s$ABCD, die zu Ordinaten die Werte der K.-G., zu Abszissen die Temperaturwerte der Unterkühlungen hat (Fig. 1). Der steigende Teil AB der Kurve ist nur ungenau bestimmbar, der fallende D entzieht sich fast ganz der näheren Untersuchung, weil die hier einsetzende spontane Kernbildung störend einwirkt. Gut ausgeprägt ist aber das Gebiet C, in dem eine von der Temperatur praktisch unabhängige K.-G. herrscht.

G. Tammann[1], dem wir die Mehrzahl der Versuche dieser Art verdanken, nimmt zur Deutung des Kurvenverlaufs an, daß sich in der Grenzfläche zwischen kristallisierter und amorpher Phase während ihrer Verschiebung die Schmelztemperatur $T_s$ einstelle, solange bis der Punkt c überschritten werde. Dann erkläre sich der Anstieg der K.-G. in den Gebieten A und B dadurch, daß hier das Temperaturgefälle nicht ausreiche, um die entwickelte Wärmemenge durch Diffusion völlig abzuführen. Die zwischen den Kristallfäden später kristallisierenden Schmelzreste hemmen in unregelmäßiger Weise die Ausbildung einer konstanten K.-G. Erst wenn bei stärkeren Unterkühlungen jene Diffusionsgeschwindig-

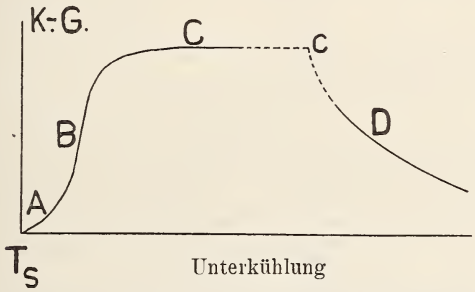



Fig. 1. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) unterkühlter Schmelzen von der Temperatur des Bades (nach G. Tammann).

keit so groß werde, daß die produzierte überschüssige Wärmemenge in jedem Augenblick völlig abgeführt werde, könne sich die K.-G. mit ihrem für den Stoff eigentümlichen maximalen Werte entwickeln, und da nunmehr längere Zeit in der Grenzschicht die konstante Temperatur $T_s$ herrsche, so sei die K.-G. hier unabhängig vom Grad der Unterkühlung. Würde schließlich das Temperaturgefälle so stark, daß $T_s$ in der Grenzschicht nicht erreicht werde, so würde von diesem Punkt an (c in Fig. 1) die K.-G. abnehmen, wie jede Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt.

Somit stelle Fig. 1 nur die Abhängigkeit der K.-G. von der Temperatur des die Röhrchen umgebenden Bades dar, in

[1] G. Tammann, a. a. O. Ausführlich zusammengestellt in: Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. 131—148.

dem die Versuche ausgeführt wurden. Berücksichtige man die Temperatur der Grenzschicht, so komme man zur wahren Temperaturabhängigkeit, die einer Kurve entspreche, wie sie in Fig. 2 durch c D dargestellt ist. Der Kurventeil A bis c der Fig. 1 schrumpfe hierbei zusammen zu einem Punkt c, welcher der maximalen K.-G. bei $T_s$ entspricht. Abnahme der Temperatur der Grenzfläche bedinge Abnahme der K.-G. entsprechend c D. Bei geeigneten Vorrichtungen zur schnellen Wärmeentziehung müßte es demnach möglich sein, bei der Schmelztemperatur eines Stoffes diese maximale Kristallisationsgeschwindigkeit zu erzielen[1].

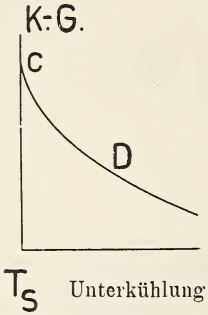



Fig. 2. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) unterkühlter Schmelzen von der Temperatur der Grenzfläche (nach G. Tammann).

Diese Interpretation der Versuche ist nicht unwidersprochen geblieben. So erhob F. W. Küster[2] Einwände und auch H. W. Bakhuis Roozeboom[3] scheint nicht mit ihr einverstanden gewesen zu sein. Jedoch ist sie zurzeit wohl die allgemeine, da sie in mehrere Lehrbücher übergegangen ist.

[1] Vgl. z. B. die Bemerkung von G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 97. 1899. In einer Anmerkung wird diese Behauptung aufgestellt.

[2] F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. 480. 1898; 27. 222. 1898.

[3] H. W. Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte. I. Braunschweig 1901. p. 79: „Mir scheint folgende Meinung am meisten einleuchtend. Je mehr die Temperatur unter den Schmelzpunkt sinkt, desto größer wird die Tendenz, ins stabile Gleichgewicht überzugehen. Als Gegenwirkung treten nun aber passive Widerstände auf, worunter hier in erster Linie die Viskosität der Flüssigkeit zu nennen ist, die bei starker Unterkühlung nach Tammann's Versuchen außerordentlich schnell wächst."

Vom kristallographischen Standpunkt aus sind jene Versuche in Röhrchen wenig klärend für die Vorgänge, die sich bei einem einzelnen wachsenden Kristallpolyeder in seinem reinen Schmelzfluß abspielen. Es schien mir daher erwünscht, das Wachsen eines solchen Polyeders näher zu verfolgen. Insbesondere handelt es sich um Prüfung der Voraussetzung jener Erklärungsversuche für den Verlauf der Kurve ABCD in Fig. 1: Nimmt die Oberfläche eines in unterkühlter Schmelze wachsenden Kristalls unter allen Umständen Schmelztemperatur an, wenn die K.-G. über 3 mm in einer Minute[1] beträgt und der Wert der konstanten maximalen K.-G. noch nicht überschritten ist?

Die Beantwortung dieser Frage ist auf direktem und indirektem Wege möglich:

1. durch Messung der Temperatur eines in unterkühltem Schmelzfluß wachsenden konvexen Kristallpolyeders;
2. durch Beobachtung der Erscheinungen, die ein Kristallpolyeder in seinem Schmelzflusse bei der Schmelztemperatur darbietet, wenn sein Wachsen hervorgerufen wird durch Wärmeentziehung vom Zentrum aus.

Wie im folgenden gezeigt wird, ergeben die Versuche, daß jene Voraussetzung nicht in allen Fällen haltbar scheint und daß somit die wahre Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlungstemperatur der Grenzschicht allgemein nicht durch Fig. 2 wiedergegeben wird.

## II.

Durch die in I beschriebenen Versuche wurde ohne Rücksicht auf die kristallographische Orientierung der wachsenden Kristalle die Übergangsgeschwindigkeit aus dem amorphen in den kristallinen Zustand gemessen. Wie dort ausgeführt

---

[1] Bei kleineren Werten der K.-G. wird nach G. Tammann (a. a. O.) ein konstanter maximaler Wert nicht erreicht, sondern nur ein Maximalwert, der nicht unabhängig ist von äußeren Bedingungen der Wärmeabfuhr. Vgl. auch W. Borodowsky a. a. O. — Vgl. aber hierzu auch die Erörterungen von G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 81. 184. 1913 und Gedenkbuch f. J. M. van Bemmelen. Helder 1910. 297.

wurde, sind gerade in der Nähe der Schmelztemperatur die Verhältnisse in den Röhrchen unklar, da nicht eine einheitliche Grenze auftritt. Auch kann bei jenen Versuchen nicht entschieden werden, welche Wärmemengen durch die amorphe und durch die kristallisierte Phase abgeführt werden. Augenscheinlich ist auch das Temperaturgefälle im Innern der Röhrchen nicht homogen. Um die Überlegungen besser meinen Versuchen anzupassen, will ich daher zunächst ausführen, wie sich die K.-G. verhalten muß, falls nur durch die Schmelze hindurch die Wärmeentziehung erfolgt.

Hierzu denken wir uns in einem einseitig verschlossenen Rohr R, das, ohne Wärmekapazität zu besitzen, für Wärme undurchlässig ist, einen Kristall Kr im Gleichgewicht befindlich mit seiner reinen Schmelze S, so daß die Berührungsfläche beider Phasen eine Kristallfläche, etwa die Hexaëderfläche W ist. Auf der Gegenseite sei S abgegrenzt durch eine Kupferplatte Cu, der eine gleichmäßige, konstante Temperatur erteilt werden kann. Das Rohr besitze einen Querschnitt von 1 cm². Fig. 3 veranschaulicht einen solchen Apparat.

Fig. 3.

Herrscht im ganzen System Schmelztemperatur $T_s$, so wird ein Verschieben der Grenzen nicht stattfinden. Erst wenn man Cu eine konstante, niedrigere Temperatur $T_a < T_s$ erteilt, wird infolge des Temperaturgefälles ein Fortbewegen von W stattfinden. Da man nun annehmen muß, daß die Orientierung der Moleküle der amorphen Schmelze zu Kristallschichten mit einer bestimmten Geschwindigkeit vor sich gehen kann, so wird an der Grenzfläche W durch Produktion von Kristallisationswärme der fortgeführte Betrag gedeckt. Die Fortbewegung von W erfolgt mithin zunächst bei einer gleichbleibenden Temperatur, $T_s$, und ist nur vom Temperatur-

gefälle abhängig. Die K.-G. ist somit proportional der Temperaturdifferenz $T_s - T_a$, wenn man für einen Augenblick die Dicke d konstant hält, und der Kristallisationsprozeß ist abhängig von zwei Geschwindigkeiten, von denen die Geschwindigkeit der Wärmeentziehung willkürlich vergrößert werden kann, wenn $T_s - T_a$ wächst oder d kleiner wird. Die Geschwindigkeit der Wärmeproduktion, bedingt durch die Schnelligkeit der Anlagerung neuer Kristallschichten und durch die hierbei frei werdenden Mengen von Kristallisationswärme, wird dagegen einen für eine bestimmte Fläche charakteristischen Wert haben müssen, der für $T_s$ nicht überschritten werden kann. Es wird demnach möglich sein, daß jene Geschwindigkeiten gleich werden und daß sich ihr Größenverhältnis umkehrt. Wächst nun die Geschwindigkeit der Wärmeentziehung über jenen Wert hinaus, so wird die in der Zeiteinheit entwickelte Schmelzwärme nicht mehr ausreichen, um das Defizit zu decken. Es wird daher die Abkühlung durch die wachsende Kristallschicht W hindurch bis in den Kristall Kr hinein stattfinden, da ein Ausgleich von außen her nicht erfolgt.

Bis zu diesem Punkt ist die K.-G. allein proportional der Wärmediffusion, wenn wir uns etwa die amorphe Phase so viskos denken, daß Konvektionsströme nicht auftreten können, also der Wärmetransport nur durch Diffusion erfolgt. In Wirklichkeit werden Konvektionsströmungen die Wärmeleitung in nicht näher bestimmbarer Weise verändern.

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieser Zustand, bei dem Abkühlung durch die wachsende Fläche hindurch erfolgt, jenem Temperaturgefälle entspricht, das bei den Versuchen in Röhrchen herrscht, wenn der Punkt c, d. h. die maximale K.-G., überschritten wird.

Den eben angestellten Überlegungen entsprechen die Vorgänge, die sich abspielen, wenn ein konvexes Kristallpolyeder in seiner Schmelze wächst und wenn diese Schmelze in einem kugeligen Gefäß im Bad eines Thermostaten steht, so daß eine konstante Außentemperatur gewährleistet ist. Es läßt sich alsdann leicht ein Thermoelement in das Innere des Kristalls hineinbringen, durch das seine Temperatur und, da der Kristall allseitig von Flächen umschlossen ist, die Temperatur seiner Oberfläche gemessen werden kann. War die

Schmelze auf $T_a$ unterkühlt und wird in sie ein Kristall hineingebracht, so wird dieser allseitig wachsen und infolge des Wachsens eine erhöhte Temperatur annehmen. Ist der Kristall nicht zu groß, so müßte sich schnell die Schmelztemperatur $T_s$ einstellen und von da an die Vergrößerung des Kristalls mit einer Geschwindigkeit vor sich gehen, die dem Temperaturgefälle entspricht. Betrachtet man nur kleine Zeiträume, so bleibt d praktisch konstant.

Diese Art der Kristallisation unterscheidet sich wesentlich von jener, bei der für theoretisch völligen Wärmeschutz des Systems gesorgt wird. In diesem Fall läßt sich allein aus der spezifischen Schmelzwärme und aus der Wärmekapazität des flüssigen und kristallisierten Systems berechnen, von welcher Unterkühlungstemperatur an das System durch seine eigene Kristallisationswärme noch auf die Schmelztemperatur erwärmt werden kann. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Erwärmung vollzieht, ist ohne Belang für jene Temperatur. Die Formeln[1], die sich hierfür ergeben, sagen daher nichts mehr aus, wenn die Geschwindigkeit der Wärmeproduktion, wie bei den genannten Versuchen, eine Rolle spielt. —

Mit Salol (Salicylsäure-Phenylester $C_6H_4OHCO_2C_6H_5$) und Benzophenon ($C_6H_5 . CO . C_6H_5$) wurden Versuche in der Weise ausgeführt, daß an die eine Lötstelle eines Kupfer—Konstantan—Thermoelementes größere Kristallbruchstücke angeschmolzen wurden. Die Drähte besaßen einen Durchmesser von 0,2 mm, so daß Fehler infolge Wärmeleitung durch die Drähte hindurch kaum zu befürchten waren, zumal die Kristalle schließlich Durchmesser von 1,5—2 cm bekamen. Die andere Lötstelle befand sich geschützt im Thermostatenbade, dessen Schwankungen unter 0,01° lagen. Die unterkühlten Schmelzen befanden sich in rundlichen Gefäßen $G_1$ von 1,5 und 2,5 cm Durchmesser. Sie standen in ähnlicher Weise wie das Gefäß $G_1$ der Fig. 4 p. 146 mit einem zweiten $G_2$ in

[1] G. Tammann a. a. O. p. 135 gibt die Formel $t = t_0 - \frac{r_0}{c_m''}$ an für die Temperatur t, von der aus das System sich noch auf die Schmelztemperatur $t_0°$ erwärmen kann. $r_0$ ist die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt, $c_m''$ die mittlere spezifische Wärme des Kristalls.

Verbindung. Bei Beginn wurde durch Saugen $G_2$ gefüllt, dann in die Mitte des ersten Gefäßes der Kristall gehängt. Das Ganze wird längere Zeit völlig eingetaucht im Thermostaten belassen. Ist die Temperatur allseitig ausgeglichen, so treibt man durch gelindes Blasen die Schmelze von $G_2$ nach $G_1$, so daß also jetzt der Kristall in der Mitte der Schmelze hängt. Nun kann man mittelst eines Galvanometers[1] den Anstieg der Temperatur des Kristalls verfolgen.

## 1. Versuche mit Salol.

Nach Beobachtungen von J. Friedländer und G. Tammann[2] schreitet bei einer Unterkühlung von 26,3° die Grenze der kristallisierten Phase mit einer Geschwindigkeit von 4,0 mm in einer Minute fort und zwischen 20° und 10° bildet sich eine konstante maximale K.-G. von etwa 3,47 mm aus[3]. Bis zu diesen Unterkühlungen könnte sich daher die Schmelztemperatur in der Grenzschicht erhalten. Bei den Versuchen betrug die lichte Weite des Rohrs 1 mm, seine Wandstärke 0,4 mm. Mithin mißt die Entfernung von Rohrmitte bis zur Außenwand etwa 1 mm. Bei einer Beobachtungstemperatur von 22° und einer Schmelztemperatur von 42° würde ein Temperaturgefälle von 20° für 1 mm herrschen. So groß durfte es bei meinen Versuchen mindestens auch gewählt werden, ohne daß eine Erniedrigung der Temperatur des Kristalls unter 42° zu befürchten wäre.

Salol von E. Merck wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren in Alkohol gereinigt. Um dessen letzte Spuren zu entfernen, wurde die feinpulverige Substanz im Exsikkator längere Zeit getrocknet. Schließlich wurde eine größere Menge geschmolzen und mit dem auf p. 145 beschriebenen Apparat Taf. V Fig. 2 große, klare Kristalle gezüchtet, aus denen die Schmelzen gewonnen wurden. Als Schmelztemperatur ergab sich 41,7° C. Es ist schwer, bei diesem träge schmelzenden und langsam kristallisierenden Stoff die Übergangstempera-

---

[1] Für die Überlassung eines geeigneten Spiegelgalvanometers bin ich Hrn. Professor Dr. F. Paschen zu großem Dank verpflichtet.

[2] J. Friedländer und G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. 157. 1897.

[3] Bei G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. p. 147.

tur genau festzulegen. Es gelingt am besten mit einem Heizmikroskop, in dem man im polarisierten Licht bei mäßig starker Vergrößerung die Temperatur bestimmt, bei der eine Verschiebung der Grenze kristallisiert-amorph einer zwischen Deckgläsern befindlichen Probe nicht mehr erfolgt.

Aus einer Reihe von Versuchen seien zwei mitgeteilt.

Tabelle 1.

| Badtemperatur | Zeit | Temperatur-differenz | Temperatur der Kristallmitte |
|---|---|---|---|
| 39,5° | 1 min | 0,68 | 40,18° |
| | 10 | 0,68 | 40,18 |
| | 15 | 0,68 | 40,18 |
| 39,5 | 30 | 0,72 | 40,22 |
| | 45 | 0,75 | 40,25 |
| | 60 | 0,75 | 40,25 |
| | 75 | 0,80 | 40,3 |
| 39,5 | 90 | 0,87 | 40,37 |

Tabelle 2.

| Bad-temperatur | Zeit | Temperatur-differenz | Temperatur der Kristallmitte | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 35,2 | 0,5 min | 1,6 | 36,8 | |
| | 1 | 1,6 | 36,8 | |
| | 1,5 | 1,7 | 36,9* | * Beginn der Bildung größerer Mengen von Kristallkernen an den Wänden des Gefäßes, die lebhaft weiterwachsen |
| | 2 | 2,1 | 37,3 | |
| | 3 | 2,6 | 37,8 | |
| 35,2 | 5,5 | 3,0 | 38,2 | |
| | 8 | 3,7 | 38,9 | |
| | 10 | 3,8 | 39,0 | |
| 35,2 | 12 | 4,0 | 39,2 | |

Bei dem in Tab. 1 beschriebenen Versuch bildete sich das an die Lötstelle angeschmolzene Bruchstück zu einem einzelnen Kristallpolyeder aus. Es war ein rhombisch-bipyramidaler Kristall (vgl. Fig. 5 f), dessen Durchmesser in Richtung der Achse c 11 mm, der Achse b 7 mm, der Achse a 14,5 mm betrug. An Formen traten auf {010} und die Bipyramiden {111}, {212}, während der Kristallisation verschwanden die anfänglich vorhandene Form {100} und fast

vollständig die Bipyramide {212}. Das Gefäß, in dem die Kristallisation vor sich ging, besaß in beiden Fällen einen Durchmesser von 2,5 cm. Das Temperaturgefälle betrug demnach rund 0,5° für 1 cm, war also weit geringer als bei den Versuchen in Röhren.

Im zweiten Fall war die Unterkühlung beträchtlicher. Nach dem Einbringen des Kristalls in solche Schmelzen tritt stets Kernbildung auf, die nicht verhindert werden konnte. Ihr ist es zuzuschreiben, daß in diesem Versuch die Temperatur schneller ansteigt, als es geschähe, falls nur ein Polyeder entstände. Auch bildeten sich auf dem Kristall Subindividuen aus. Hierdurch entstehen einspringende Winkel, in denen Schmelzreste langsam kristallisieren und eine Stauung der Wärmeabfuhr hervorrufen. Auch diese Erscheinung begünstigt eine Erhöhung der Temperatur des wachsenden Kristalls.

Trotzdem erreicht die Innentemperatur des wachsenden Kristalls nicht den Wert der Schmelztemperatur, 41,7°, sondern bleibt erheblich hinter ihr zurück. Mithin kann sich auch die Grenzfläche nicht auf 41,7° befinden, ihre Temperatur liegt unter diesem Wert, braucht aber nicht für alle Flächen gleich zu sein, da die schneller wachsenden Flächen höher temperiert sein werden. Die in der 4. Spalte angegebenen Zahlen stellen somit nur Mittelwerte dar.

## 2. Versuche mit Benzophenon.

Bei reinem Benzophenon ist nach G. Tammann[1] die K.-G. bedeutend größer als bei Salol. Sie besitzt von 25° abwärts bis unter 0° einen maximalen Wert von etwa 55 mm in einer Minute.

Es ist schwierig, hinreichend reine, größere Mengen dieses Stoffes zu erhalten. Wie schon E. v. Pickardt[2] betont, lassen sich die letzten Spuren der Reinigungsmittel, z. B. Alkohol nur schwer entfernen und auch Wasser wird sehr fest gehalten. Es wurden durch ein gleiches Verfahren, wie bei Salol, große klare Kristalle hergestellt und sorgfältig von der Mutterlauge befreit. Sie ergaben schließlich ein rein weißes Präparat mit einer Schmelztemperatur von 47,7°.

[1] G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen a. a. O.

[2] E. v. Pickardt, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. 25. 1903.

Die in größeren Mengen schon bei geringen Unterkühlungen einsetzende spontane Kernbildung erschwert die Versuche beträchtlich, auch wachsen die Kristalle nur unmittelbar unter der Schmelztemperatur weiter zu klaren einheitlichen Individuen. Bei tieferen Temperaturen entstehen gern auf der Oberfläche dünne Nadeln, die radialstrahlig in die Schmelze hineinragen und zwischen sich Schmelzreste einschließen. Obgleich beide Faktoren die Temperatur des Kristalls zu erhöhen bestreben, wird die Schmelztemperatur nicht erreicht, wie folgender Versuch zeigt, der als Beispiel herausgegriffen wurde.

Tabelle 3.

| Bad-temperatur | Zeit | Temperatur-differenz | Temperatur der Kristallmitte | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 39,6 | $0{,}5^{min}$ | 3,05 | 42,65 | Gleich zu Beginn |
| | 1 | 4,06 | 43,66 | des Versuchs Kern- |
| | 1,5 | 4,5 | 44,1 | bildung, besonders |
| | 2 | 4,8 | 44,4 | an der Wand des |
| | 3 | 5,2 | 44,8 | Gefäßes. |
| | 4 | 5,4 | 45,0 | Kristallnadeln |
| | 5 | 5,6 | 45,2 | wachsen aus dem |
| | 7,5 | 5,67 | 45,27 | Ausgangskörper |
| | 8 | 5,6 | 45,2 | hinaus. |
| | 10 | 5,6 | 45,2 | |
| 39,6 | 12 | 5,2 | 44,8 | |

Der Versuch erfolgte in einem Gefäß von 1,5 cm Durchmesser. Der an der Lötstelle angeschmolzene Kristall vergrößerte sich bis zu einem Durchmesser von 0,8 cm. Seine Kristallform entsprach Fig. 6, p. 156, doch traten eine Reihe weiterer Prismen und Pinakoide auf, indessen wurde durch zahlreiche Subindividuen die nähere Prüfung verhindert. Die größte Ausdehnung besaßen die rhombisch-bisphenoidischen Kristalle in Richtung der Achse c.

Trotz der sehr unterschiedlichen Werte der maximalen K.-G. zeigen Salol und Benzophenon ein gleiches Verhalten: beim Eintauchen steigt die Temperatur schnell um einige Grade, dann verändert sie sich nur langsam, trotzdem der Kristall weiterwächst. Die Schmelztemperatur wird nicht

erreicht; wie Tab. 3 lehrt, beginnt sogar nach 10 Minuten Versuchsdauer schon wieder Abkühlung.

Hieraus ist zu schließen, daß die Geschwindigkeit der Wärmeproduktion infolge Bildung von Kristallschichten nicht groß genug ist, um die abgeführten Wärmemengen zu ergänzen und die Temperatur des Kristalls auf Schmelztemperatur zu bringen. Obgleich die Beobachtungstemperatur nur wenige Grade unter $T_s$ liegt, besitzen die Grenzflächen zwischen kristallisierter und amorpher Phase diese Temperatur $T_s$ nicht, sondern eine erheblich niedrigere. Da nun das Temperaturgefälle hier ganz bedeutend kleiner ist als bei den Versuchen in Röhrchen, so ergibt sich, daß auch bei diesen in der Grenzfläche die Schmelztemperatur nicht mehr erreicht wird, wenn die Unterkühlungen nur ganz geringe Werte annehmen, jedenfalls keineswegs, wenn die zur Überschreitung der maximalen K.-G. notwendigen Temperaturgefälle herrschen.

## III.

Das Arbeiten mit unterkühlten Schmelzen ist schwierig, da durch spontan einsetzende plötzliche Kristallisation die Versuche gestört werden. Weitaus einfacher können Kristalle gezüchtet und ihr Wachsen untersucht werden, wenn die Schmelze Schmelztemperatur besitzt und durch den wachsenden Kristall hindurch die freiwerdende Kristallisationswärme abgeführt wird. Gleichzeitig treten Konvektionsströme nicht auf, sondern die Wärme wird nur durch Diffusion fortgeführt, deren Größe abhängig ist vom Temperaturgefälle und von den Wärmeleitungskoeffizienten, die nach Maßgabe der Richtung des Wärmestroms abhängig sind von den Symmetrieeigenschaften des Kristalls.

Die Konstruktion eines hierfür geeigneten Apparates lehnt sich unmittelbar an die in II erwähnten Gedankengänge an. Man hat sich dazu nur die Schmelze am geschlossenen Ende der Röhre R in Fig. 3 zu denken, dann folgt der Kristall Kr und dann die Kupferplatte Cu. Nimmt man statt der Platte eine kleine Halbkugel Cu von Kupfer, um die

herum ein Kristall angeschmolzen wird, und leitet man mittelst eines starken Kupferdrahts D aus Cu die Wärme fort, während sich der Kristall Kr in seiner Schmelze befindet, so wird das Prinzip des Kristallisationsapparats klar, der nach einer Reihe von Versuchen schließlich die in Fig. 4 schematisch wieder-

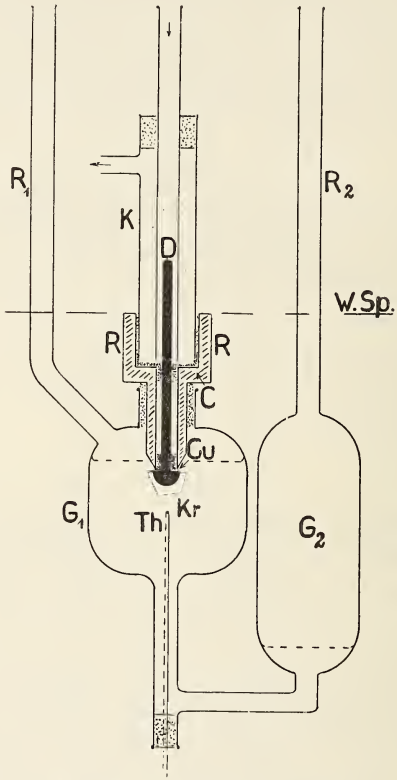



Fig. 4. Kristallisationsapparat.

gegebene Gestalt erhielt. Der etwa 3 mm starke und 7 cm lange Kupferstab D steht mit einem Kühler K in Verbindung, durch den aus einem Thermostaten ein kontinuierlicher starker Wasserstrom von konstanter Temperatur in Richtung der Pfeile mittelst einer Flüssigkeitspumpe geschickt wird. Hierdurch wird der Halbkugel Cu eine bestimmte Temperatur erteilt, die durch ein an ihr angelötetes Thermoelement (nicht gezeichnet) kontrolliert werden kann.

Nach dem Eintauchen eines angeschmolzenen Kristallbruchstückes in seine Schmelze tritt demnach Wachsen sofort ein, sobald durch D hindurch Wärme entzogen wird. Das Bruchstück wächst hierbei zu einem einheitlichen und meist völlig klaren Kristall aus. Nur bei zu schnellem Wachstum wird er von Sprüngen durchsetzt.

Bei der Benutzung des Apparats in dieser einfachen Form ergibt sich ein Übelstand, daß von dem kälteren Kupferstab D aus eine oberflächliche Abkühlung der Schmelze erfolgt und Kristallbildung in ihr hervorgerufen wird. Um dies zu verhindern, wurde ein Schutzzylinder C aus Kupfer angefertigt, durch den hindurch D teilweise läuft. Der ca. 4 mm dickwandige Zylinder ist nach unten konisch zugespitzt und besitzt eine Durchbohrung von 6 mm Durchmesser. Er erweitert sich nach oben hin zu einem starkwandigen Ring R, in dem das eine Ende des Kühlers K mit Kork befestigt ist. Kork und Papierhülsen isolieren D im Innern und an den Enden des Zylinders. Wird jetzt die Halbkugel so tief eingetaucht, daß auch ein Teil des Zylinders mit der konischen Spitze von der Schmelze bedeckt ist, so kann, wenn der Ring R von dem Thermostatenwasser umspült ist, eine Abkühlung nur durch die Halbkugel hindurch stattfinden.

Neben dem Schmelzgefäß $G_1$ befindet sich ein größeres, durch ein Rohr mit $G_1$ verbundenes Gefäß $G_2$. An beiden sind Rohre angebracht $R_1$ und $R_2$; $R_2$ ist durch einen Hahn verschließbar. Unter $G_1$ dient ein kurzer Rohrstutzen zur Einführung eines Thermoelements Th.

Die Temperaturdifferenz wurde hergestellt durch zwei Thermostaten. Es dienten hierzu große Akkumulatorengefäße, in deren Innern sich Messingrohre mit Gasbrennern befanden, denen durch Löcher in den Gefäßwänden Gas und Luft zugeführt wurden. Die Toluolregulatoren tauchten fast völlig in die Badflüssigkeit ein, so daß Schwankungen infolge wechselnder Außentemperatur vermieden wurden. Die Temperatur blieb auf 0,01° konstant und konnte leicht auf verschiedene Temperaturen eingestellt werden, da die Regulatoren einen Dreiweghahn besaßen und ein Quecksilberreservoir, das mit einem kleinen Gummidruckball in Verbindung stand.

Taf. V Fig. 1 zeigt im Bild den im Gang befindlichen

Apparat. Es hat sich ein kleiner Kristall von Salol gebildet. In Taf. V Fig. 2 ist ein 2 cm dicker Kristall zu erkennen von fast völliger Klarheit mit ausgezeichnet glatten Flächen. Da sich die Temperatur des Bades etwas unter Schmelztemperatur befand — es handelte sich um schnelle Anfertigung großer Kristalle —, so ist der Kristall auch um das Schutzrohr C gewachsen. Die Zeitdauer der Herstellung betrug kaum 3 Stunden.

Der Apparat gestattet also, einem wachsenden Kristall von der Mitte aus Wärme zu entziehen. Es entstehen dabei Hälften von Polyedern und durch verschiedene Orientierung des Ausgangskristalls kann nach und nach das Verhalten des vollständigen konvexen Polyeders studiert werden.

## IV.

Zur Deutung der Erscheinungen, die sich beim Wachsen eines Kristalls mit jenem Apparat zeigen, kann ich anknüpfen an die in II gemachten Überlegungen. Hierzu denken wir uns die Kristallisation fortschreitend infolge Wärmeentziehung durch den Kristall hindurch; die Kupferplatte Cu der Fig. 3 begrenze die kristalline Phase, die Würfelfläche W die Schmelze, die sich im geschlossenen Teil der Röhre befinde.

Wie verhalten sich nun die Geschwindigkeiten zweier verschiedener Kristallflächen zueinander?

Durch die eingehenden Untersuchungen von J. J. P. Valeton[1] ist nachgewiesen worden, daß in gesättigter Lösung bei Sättigungstemperatur jede Flächenkombination eines Kristallpolyeders stabil sein kann. Es wurde dort auch theoretisch begründet, daß ein Einfluß von Oberflächenkräften auf die Löslichkeit schon relativ kleiner Kristalle nicht mehr ausgeübt wird. So konnten bei einem Alaunkristall in gesättigter wässeriger Lösung Unterschiede in den Löslichkeiten von Hexaëder- und Oktaëderfläche nicht konstatiert werden; aber äußerst geringe Veränderungen der Gleichgewichtstemperaturen riefen Auflösung oder Wachstum beider Flächenarten hervor.

Es lassen sich jene Überlegungen übertragen auf das Verhalten von Kristallpolyedern im Schmelzfluß. Auch hier

[1] J. J. P. Valeton, Sitzungsber. k. sächs. Akad. d. Wiss. Math.-nat. Kl. **67**. 1. 1915.

wird bei Kristallen ein Einfluß von Oberflächenkräften nicht ausgeübt werden, sobald die Individuen nicht äußerst klein sind. Jedenfalls ist er völlig zu vernachlässigen bei Kristallen von Centimeterdicke. Man kann Lösungen und Schmelzen miteinander in Verbindung bringen, indem man die Lösungen konzentrierter werden läßt, bis schließlich die Lösung kontinuierlich übergeht in eine reine Schmelze.

Wir können daher annehmen, daß bei der Temperatur $T_s$ auch für eine Oktaëderfläche O als Grenzfläche im Apparat Fig. 3 Gleichgewicht herrscht wie für die Grenzfläche W.

Denken wir uns daher zwei ganz gleiche Vorrichtungen, in denen Kr gleich dick ist und deren Cu gleiche Temperaturen besitzen, deren Unterschied nur in der verschiedenartigen Phasenbegrenzung durch W und O liegt, so wird bei $T_s^0$ in beiden Fällen Gleichgewicht herrschen. Gibt man den Platten Cu gleiche, aber von $T_s$ verschiedene Temperaturen $T_a < T_s$, so tritt in beiden Systemen Verschiebung der Grenzflächen ein. Erfolgt die Wärmeproduktion durch Kristallisation so schnell, daß in beiden Apparaten die weggeführte Wärmemenge ergänzt wird, so wird in den Grenzflächen $T_s^0$ herrschen und ihre Fortbewegung mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen, da ja der Koeffizient der Wärmeleitung in einem regulären Kristall nach allen Richtungen gleiche Werte besitzt. In diesem Intervall ist also die K.-G. unabhängig von der Flächenbegrenzung und allein abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Wärme im Kristall.

Aus der Tatsache, daß auch aus Schmelzfluß Kristallpolyeder entstehen, folgt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Flächenarten verschieden sein kann. Wird daher in beiden Apparaten in gleicher Weise das Temperaturgefälle vergrößert, so wird schließlich ein Punkt erreicht, wo die Geschwindigkeit der Wärmeproduktion für eine Flächenart überholt wird von der Diffusionsgeschwindigkeit der Wärme. Unter sonst gleichen Verhältnissen wird dies zuerst der Fall sein für die langsam wachsende Flächenart. Bei der schneller wachsenden wird eine größere Temperaturdifferenz notwendig sein, um diesen Punkt zu erreichen. Das Überschreiten dieses Punktes wird sich kennzeichnen durch Abkühlung der Grenzfläche und damit der Schmelze unter $T_s^0$.

Überträgt man diese Überlegungen auf den Fall, bei dem von einem Punkt im Innern heraus die Wärme entzogen wird, so ergibt sich, daß in einem so wachsenden Kristall zunächst verschiedene Geschwindigkeiten nach verschiedenen Richtungen nicht auftreten werden. Es erfolgt mithin Wachsen des Kristalls nur nach Maßgabe der verschiedenen Wärmeleitung in verschiedenen Richtungen, proportional dem Wärmegefälle. Da die Wärmeleitung in regulären Kristallen nach allen Richtungen hin gleich ist, in Kristallen des trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Systems nach einem Rotationsellipsoid, in den übrigen Gruppen nach einem dreiachsigen ungleichachsigen Ellipsoid erfolgt, so werden Kugeln, Rotations- oder dreiachsige Ellipsoide entstehen müssen, auf deren Oberflächen gleichmäßig Schmelztemperatur herrscht.

Mittelst des beschriebenen Apparats lassen sich solche Gebilde leicht herstellen. Für das Auge sind es Halbkugeln, die Verschiedenheit der Achsen dürfte aber bei nicht regulären Kristallen durch verfeinerte Messungen zutage treten.

Geht man von einem solchen Gebilde aus, das bei geringen Temperaturdifferenzen wächst, und vergrößert plötzlich das Temperaturgefälle durch stärkere Abkühlung der kupfernen Halbkugel Cu, so kann man unter Umständen den Punkt erreichen, an dem die Wärmeproduktion in bestimmten Richtungen langsamer erfolgt, als die Wärmeabfuhr. In diesen Richtungen entstehen alsdann sofort Flächen am Kristall, deren Verteilung der kristallographischen Symmetrie des Stoffes entspricht.

Gleichzeitig besitzt dort der Kristall auf seiner Oberfläche nicht mehr Schmelztemperatur.

Das Auftreten von Flächen neben gerundeten Partien ist somit ein Kennzeichen dafür, daß die Oberflächen der wachsenden Kristalle nicht mehr gleichmäßig Schmelztemperatur besitzen und daß durch die wachsende Kristallschicht hindurch bis in die Schmelze hinein Abkühlung unter $T_s^0$ erfolgt.

Die sich bildenden Flächen werden runde Begrenzungskanten besitzen. Es werden nach und nach sich weitere Flächenarten entwickeln, wenn für verstärkte Abkühlung gesorgt wird. Somit zeigt das Erscheinen von Flächen an, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit für sie einen bestimmten maximalen Wert erreicht hat. Die Reihenfolge, mit der die Flächen entstehen, gibt Auskunft über die Größe dieses Wertes in verschiedenen Richtungen. Kennt man die Wärmeleitung für eine Richtung, so läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit berechnen und aus dieser Größe für den Moment der neuauftretenden Fläche die Verschiebungsgeschwindigkeit für diese Fläche bei Schmelztemperatur ermitteln. Qualitativ werden die Größenverhältnisse verschiedener, noch mit runden Kanten begrenzter Flächen einen Schluß auf ihre Wachstumsgeschwindigkeit zulassen, da die am langsamsten wachsende Fläche die größte sein wird. Zu berücksichtigen ist hierbei der mit der Richtung wechselnde Koeffizient der Wärmeleitung bei nichtregulären Kristallen.

Nur auf der Oberfläche der gerundeten Stellen wird Schmelztemperatur herrschen; hat sich ein allseitig von ebenen Flächen begrenztes Polyeder herausgebildet, so besitzt keine Fläche die Temperatur $T_s$. Ja, ihre Temperaturen werden verschieden sein müssen und um so höher, je schneller die Fläche sich verschiebt.

In diesen Versuchen haben wir somit ein Mittel, nachzuweisen, ob erst bei so großen Unterkühlungen, wie sie zur Überschreitung der in Röhrchen sich einstellenden maximalen K.-G. notwendig sind, sich Abkühlung der Grenzschicht einstellt oder schon eher.

Gibt nämlich Fig. 2 die Abhängigkeit der K.-G. von der Temperatur der Grenzschicht wieder, so müßte zur Erzielung von Flächen eine Temperaturdifferenz hergestellt werden, bei der gerade der maximale Wert der K.-G. überschritten wird. Es sind das bei den von G. Tammann untersuchten Stoffen Temperaturdifferenzen von 50 und mehr Grad; z. B. ist bei $0^0$ für Benzophenon mit dem Schmelzpunkt $42^0$ C dieser Wert noch nicht überschritten. Im Innern des Benzophenonkristalls könnte daher $0^0$ herrschen, ohne daß sich auf dem kugeligen Gebilde Flächen zeigen würden.

Nehmen wir einmal an, es träten schon eher Flächen auf, aber es herrschte auf ihnen die gleiche Temperatur $T_s$. Zum Zentrum hin würde dann ein Wärmefluß stattfinden müssen, der im Innern des Kristalls inhomogen wäre und sich während des Wachsens dauernd ändern würde. Jedenfalls würden die Mitten der Flächen einem anderen Temperaturgefälle ausgesetzt sein müssen als deren Randpartien, und Ecken und Kanten würden relativ kleinsten Temperaturgefällen unterworfen sein.

Ist nun jener Punkt der maximalen K.-G. für den Stoff noch nicht erreicht, so ist nicht einzusehen, warum sich nicht die Mitten solcher Flächen aufwölben. Es müßten auch etwa Flächen auftreten, die die Ecken und Kanten abrunden, m. a. W., es müßten wieder kugelige Gebilde entstehen, und zwar so lange, bis die maximale K.-G. für die einzelnen Flächenarten erreicht und überschritten wird. —

Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, treten bei Salol und Benzophenon die Erscheinungen in der eben beschriebenen Weise auf. In Übereinstimmung mit den in II wiedergegebenen Resultaten ist zur Erzielung von Flächen auf den vorher kugeligen Gebilden eine ganz geringe Temperaturdifferenz nötig. Wenige Grade Abkühlung unter $T_s$ genügen, um ausgezeichnet ebenflächige Gebilde entstehen zu lassen. Soweit die Beobachtung mit bloßem Auge ausreicht, ließ sich erkennen, daß Vizinalflächen kaum auftraten und dann nur auf untergeordneten Flächen.

Nun zeigt sich auch häufig gerade auf den Flächen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit das Auftreten nichtorientierter Subindividuen. Ihre Entstehung ist wohl einer spontanen Kernbildung zuzuschreiben und, da diese nur in unterkühlter Schmelze vor sich gehen kann, so liegt in dieser Erscheinung ein direkter Beweis vor, daß tatsächlich die Schmelze durch die wachsende Fläche hindurch sich unterkühlt.

Die Nebenkristalle wachsen meist spießig oder kurzsäulig langsam weiter und zeigen damit, daß die Kristallfläche eine Isothermenfläche nicht sein kann. Meist bilden sie sich im Laufe des Versuchs zu einem rundlichen Gebilde aus.

## V.

Die größte Schwierigkeit bei den nachstehenden Versuchen bot die Beschaffung größerer Mengen von reinem Material. Salol und Benzophenon erwiesen sich geeignet, da durch Herstellen großer Kristalle aus mehrfach durch Umkristallisieren gereinigtem Material einheitliche Schmelzmassen gewonnen werden konnten.

Ihre Schmelztemperaturen liegen bequem für den Gebrauch von Wasserbädern und ihre K.-G. besitzt sehr verschiedene Werte. Ihrer chemischen Natur nach sind es beständige Körper, so daß man Zersetzung während der Versuche nicht zu befürchten hat. Da beide rhombisch kristallisieren, lassen sich die Kristallformen verhältnismäßig leicht überblicken.

Tabelle 4.

| Stoff | Kristallform | Schmelztemperatur | K.-G. in $\frac{\text{mm}}{\text{Minute}}$ |
|---|---|---|---|
| Salol | rhomb.-bipyramidal | 41,7° | 3,46 ± 0,15 (20°) |
| Benzophenon | rhomb.-bisphenoidisch | 47,7 | 55,0 ± 0,5 (0°) |

### 1. Salol.

Die Temperatur des einen Thermostaten wurde auf 41,75° eingestellt. Ein Kristallbruchstück, das zur Kontrolle in einem Reagenzrohr im Bade hing, zeigte nach 24 Stunden nur ganz geringe Schmelzerscheinungen. Die Temperatur ist also nur unwesentlich höher als die wirkliche Schmelztemperatur. Bei 41,7° war ganz langsam vorschreitende Kristallisation zu bemerken.

Kristallographisch wurde Salol von G. Wyrouboff[1] und L. Milch[2] untersucht. Nach ihren übereinstimmenden Messungen kristallisiert es rhombisch-bipyramidal:

$$a : b : c = 0{,}9684 : 1 : 0{,}6971$$

Es wurden die Formen a {100}, b {010}, o {111}, p {212} und m {110} beobachtet. Die aus Schmelzfluß sich bildenden Kristalle sind in Fig. 5 f dargestellt. a, b, o, p und m sind ziemlich gleichmäßig ausgebildet. Anscheinend treten auf

[1] G. Wyrouboff, Bull. soc. min. France. **12**. 444. 1889.

[2] L. Milch bei R. Anschütz, Ann. d. Chem. **273**. 82. 1892.

(010) und (100) Vizinalflächen nicht auf, dagegen finden sie sich meist auf p und m. Die dem Schmelzfluß entnommenen Kristalle sind der genauen Messung ihrer Flächenwinkel infolge der anhaftenden Mutterlaugenreste nicht zugänglich. Doch konnte ich innerhalb einer Fehlergrenze von 1° die Angaben von G. Wyrouboff bestätigen. Die Kristalle sind gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich und bekommen leicht Sprünge, wenn sie mit warmen Fingern berührt werden.

Die Schmelze des Salols wurde auf einer Temperatur von 41,7° konstant erhalten. Durch den Kühler wurde ein Wasserstrom von 40° geschickt. Die Temperatur der Halbkugel Cu war etwa 0,3° höher. Mit dieser Temperaturdifferenz von etwa 1,5° erhält man in 3 Stunden eine Kristallhälfte von 1,5—2 cm Durchmesser. Die Temperaturdifferenz bewirkt demnach schon eine so starke Wärmeentziehung, daß die Wärmeproduktion in der Zeiteinheit übertroffen wird. Um ganz sicher zu sein, daß sich die Schmelze nicht unter Schmelztemperatur befand, wurde bei 41,75° gearbeitet. Erniedrigt man nun die Temperaturdifferenz auf 0,5°, so treten an dem Kristall, wie es Fig. 5 a—f in umgekehrter Reihenfolge zeigt, Abrundungen auf. Die einzelnen Stadien, die durchlaufen werden, beginnen mit einer Abrundung der Kanten in der Richtung der c-Achse. Die Kanten zwischen den Flächen p und in geringer Weise die zwischen o machen runden Flächen Platz. Nach einiger Zeit wird dies Gebiet größer und es gesellen sich die Richtungen zwischen der a- und c-Achse hinzu (Fig. 5 e). Oberhalb und unterhalb der Flächen a verschwinden die Kombinationskanten a o und a p, auch die Ecken der Flächen a o m werden abgestumpft. Inzwischen folgen die Kanten p p, a m, o o, so daß schließlich von runden Kanten begrenzte Flächen a, o und p isoliert übrig bleiben; m und b grenzen häufig noch mit gerader Kante aneinander. Ihre Durchmesser werden hierbei langsam kleiner; a hält sich länger als m, o, p, wird aber schließlich von b übertroffen, die als letzte verschwindet, wodurch der Kristall ein kugeliges Aussehen erhält. Während des ganzen Vorgangs vergrößert sich der Kristall. Man kann das am einfachsten durch Messung erkennen.

Wird nach der völligen Ausbildung zum kugeligen Gebilde die Temperaturdifferenz plötzlich wieder vergrößert, so durchläuft der Kristall die Stadien in der in der Figur abgebildeten Weise. Es bilden sich nacheinander die Flächen b, a und auch c (001) aus, dann treten m, o und p auf; c wächst aber sehr rasch und wird infolgedessen von p und o überlagert. Schließlich ist wieder der Kristall Fig. 5 f entstanden.

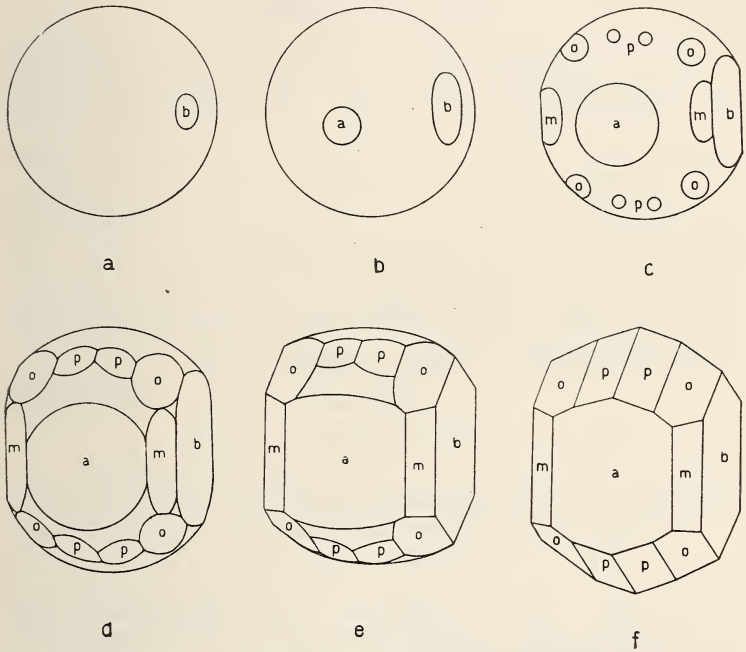



Fig. 5 a—f. Schematische Darstellung des Wachsens eines Kristalls von Salol in seiner Schmelze bei Schmelztemperatur, dem vom Zentrum aus Wärme entzogen wird.

Qualitativ ergibt sich hieraus, daß für die Wachstumsgeschwindigkeiten in der Nähe der Schmelztemperatur in Richtung der c-Achse ein relativ größter, in Richtung der b-Achse ein relativ kleinster, für die a-Achse ein mittlerer Wert besteht. Hiermit stimmt überein der Habitus der in wenig unterkühlter Schmelze schwebend gebildeten Kristalle. Sie sind tafelig nach der Fläche b, die die Form beherrscht, a ist nur untergeordnet, c nicht vorhanden.

Für uns ist zunächst nur wichtig die Tatsache, daß schon bei kleinen Temperaturdifferenzen bei Salol Flächenbildung auftritt, also die Temperatur der Grenzschicht unter $T_s$ sinkt. Stände ein Apparat zur Verfügung, der gestattet, während des Wachsens in der Schmelze goniometrisch den Kristall zu verfolgen, so könnten genauere Messungen über die Variation der K.-G. mit der Richtung angestellt werden.

## 2. Benzophenon.

Die Herstellung größerer Mengen reinen Benzophenons mit einem Schmelzpunkt von 47,7° C war schwierig, da Wasser von dem Stoff aufgenommen wird, wodurch die Schmelztemperatur wesentlich sinkt. Infolgedessen mußten im Apparat alle mit Wasser in Berührung stehenden Korkverbindungen mit Öl durchtränkt werden. Benzophenon hat eine bedeutend größere Neigung zu spontaner Kristallisation als Salol, und so bilden sich bei etwas stärkeren Graden der Unterkühlung fast stets auf den Flächen kleinster Verschiebungsgeschwindigkeit spontan Kerne, die den Vorgang stören.

Nach E. Wickel[1] kristallisiert Benzophenon rhombisch:

$$a : b : c = 0{,}85106 : 1 : 0{,}66439.$$

In einer Abbildung zeichnet er den Kristall als bipyramidal mit den Formen m {110}, c {001}, o {111}, s {101}, q {011}, r {021}. In den Winkelwerten ergab sich bei mir gute Übereinstimmung für die aus Schmelzfluß auftretenden Kristalle. Der Habitus ist aber ein anderer, er entspricht nicht der bipyramidalen, sondern der bisphenoidischen Gruppe des rhombischen Systems. Fig. 6 zeigt eine häufig erhaltene Form eines linken Kristalls mit m, o und s.

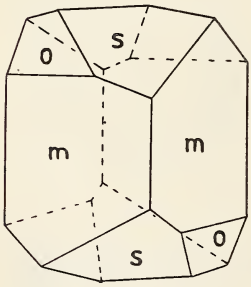


Fig. 6. Benzophenon.

Bisweilen treten auch r und q auf. Auch E. Wickel hat wohl solche Kristalle erhalten, aber nicht richtig gedeutet, da er von einem „scheinbaren Hemimorphismus“ der Produkte spricht, „indem das eine Ende regelmäßig entwickelt, an dem

[1] E. Wickel, Diss. Göttingen 1884. 16.

entgegengesetzten aber die eine oder die andere Fläche ganz verschwunden war.“ In der Tat haben die aus alkoholischen Lösungen erhaltenen Kristalle ein ganz unregelmäßiges Aussehen, da sie meist auf einer Fläche m liegend in der Richtung der c-Achse langgestreckt auftreten. Da sich hierbei die obere Fläche m viel stärker entwickelt als die seitlichen, so entsteht dieser „scheinbare Hemimorphismus“, da die Begrenzung von m asymmetrisch ist.

Die mittels des Apparates gezüchteten Kristalle zeigen die Symmetrie-Eigenschaften des Kristalls in vorzüglicher Weise, da beim Wachsen von einem Mittelpunkt aus keine Richtung bevorzugt wird. Fig. 7c zeigt das Kopfbild eines

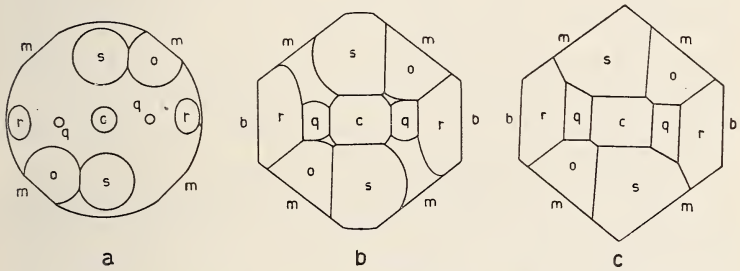



Fig. 7 a—c. Schematische Darstellung des Entstehens eines Benzophenonkristalls aus einem kugeligen Gebilde bei Schmelztemperatur durch Entziehen von Wärme aus dem Mittelpunkt heraus. Kopfbild.

Benzophenonkristalls. Die Flächen o, r, s und q sind asymmetrisch, c besitzt einen zweizähligen Drehungsmittelpunkt. Ätzfiguren brauchen also zur Entscheidung nicht herangezogen zu werden. Mit jener Flächensymmetrie stimmt die Symmetrie der rhombisch-bisphenoidischen Gruppe überein, in der nur drei aufeinander senkrechte, nicht vertauschbare, zweizählige Symmetrieachsen vorhanden sind.

Fig. 6 sowie die Bilder Fig. 7 a—c entsprechen einem linken Kristall, rechte Kristalle wurden nicht beobachtet.

Geht man von einem kugeligen Kristall aus, den man erhält, wenn man mit Temperaturdifferenzen von etwa 2° arbeitet, und verstärkt die Abkühlung, so treten nach und nach Flächen auf, die rundliche Umrandung aufweisen und

schließlich miteinander zum Schnitt gelangen. Einzelne Phasen sind hiervon in Fig. 7 a und b abgebildet. Auch hier tritt die Zweizähligkeit der auf der Mitte des Kopfbildes stehenden Symmetrieachse deutlich hervor. Es ist schwierig, in der Schmelze ohne geeignete Apparate das erste Auftreten der Flächen zu beobachten, da die Brechungsindizes von flüssigem und kristallisiertem Benzophenon augenscheinlich nicht weit auseinanderliegen. Es ist daher nicht unmöglich, daß sich bei genauerer Prüfung während des Wachsens, ohne zeitweiliges Herausnehmen des Kristalls, eine etwas andere Reihenfolge ergibt für die Wachstumsgeschwindigkeiten. Besonders klein sind sie senkrecht zur Fläche m, dann folgen die Flächen s und o. Die Flächen b, r, q, c treten auf derart, daß c augenscheinlich einer geringeren Wachstumsgeschwindigkeit entspricht als b. Am größten scheint sie zu sein in Richtung der a-Achse, da die Fläche a in keinem Fall beobachtet wurde. Nach längerem Wachsen verschwanden häufig die Flächen der Zone b, r, q, c und es blieb eine Form übrig, wie sie Fig. 6 entspricht.

Nach dem vorher Gesagten müssen wir auch hier schließen, daß dort, wo sich Flächen bilden, ein maximaler Wert der Kristallisationsgeschwindigkeit für die entsprechende Richtung erreicht ist, und daß dort überall die Abkühlung durch die Oberfläche des Kristalls hindurchdringt. Beweis hierfür liefert wieder die Bildung von spontan auftretenden Nebenkristallen, z. B. auf den Flächen m.

Die größere Kristallisationsgeschwindigkeit des Benzophenons übt nur geringfügigen Einfluß aus. Es konnte beobachtet werden, daß die Temperaturdifferenz nur unwesentlich größer war als bei Salol, um die Bildung von Flächen auf der Kugel hervorzurufen.

## VI.

Während für Salol und Benzophenon der Temperaturbereich, bei dem auf der Oberfläche des wachsenden Kristalls Schmelztemperatur herrscht und bei dem die Kristallisation proportional der Temperaturdifferenz ist, nur klein ist, gelang es bei Wasser umgekehrt nicht, diesen Bereich zu überschreiten.

An der Halbkugel des Kühlers wurde ein Stück eines einheitlichen Eiskristalls befestigt. Der Kühler wurde beschickt mit Kältemischungen aus Eis und Salz sowie fester Kohlensäure und Äther. Tritt der Apparat in Tätigkeit, wobei das Schmelzgefäß in einen Thermostaten gestellt wird, in dem —0,7° durch eine Kältemischung aus Eis und Glaubersalz erzielt wird, so bedeckt sich die Wand des Schmelzgefäßes mit einer langsam wachsenden Eisschicht. Hierdurch wird Gewähr geleistet, daß im Wasser selbst 0° herrscht. Bei Kältemischungen, die etwa —10° ergaben, bemerkt man schon mit bloßem Auge die Ausheilung der Bruchstücke zu einem halbkugeligen Gebilde[1]. Bei Äther-Kohlensäuremischungen erfolgt die Vergrößerung sehr schnell, so daß in kurzen Zeiträumen Körper von 2—3 cm Durchmesser entsteheu. Sie sind völlig klar und zeigen im Polarisationsinstrument für konvergentes Licht eine ungestörte Interferenzerscheinung.

In Taf. V Fig. 3 ist das Bild eines solchen Präparates wiedergegeben. Eine Flächenbildung wurde nicht beobachtet. Diese Erscheinung, daß ein Kristall zu einem kugeligen Gebilde wächst, zeigt deutlich, daß es Temperaturgebiete gibt, bei der die K.-G. nur vom Temperaturgefälle abhängt und nur die Wärmeleitung eine Rolle spielt. Gleichzeitig wird dadurch bestätigt, daß die Schmelztemperatur für alle Richtungen gleich sein muß. Wäre das nicht der Fall, so müßte sich dies kennzeichnen durch Störungen der Temperaturverteilung im Innern des Kristalls, dem äußerlich eine bestimmte Oberflächenform entsprechen müßte. So müßte in Richtungen, die höherer Schmelztemperatur entsprechen, auch wenn deren Erhöhung nur gering wäre, ein besonders starkes Wachstum stattfinden. Es müßten Gebilde mit Buckeln entstehen, ähnlich den Körpern, die etwa die Variation der Dehnungskoeffizienten mit der Richtung darstellen.

---

[1] Das Gebilde dürfte ein Rotationsellipsoid sein. Doch treten die Unterschiede wohl erst bei genauen Messungen hervor. Nach den phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, IV. Aufl. 1912. 739, beträgt der Koeffizient der Wärmeleitung für 1° Temperaturdifferenz in Richtung der Hauptachse $0{,}0_2 2223$, senkrecht dazu $0{,}0_2 2213 \frac{\text{cal}}{\text{cm . sec}}$. (Forbes, Proc. Edinb. Soc. 8. 62. 1874/75.)

Bei Eis kann unter den gegebenen Bedingungen die frei werdende Wärmemenge der Kristallisation nicht schnell genug abgeführt werden, damit der Gleichgewichtszustand erreicht oder überschritten wird. Einmal erschwert dies wohl die große Geschwindigkeit, mit der der Übergang aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand vor sich geht, und dann die hohe spezifische Schmelzwärme von 80 cal.

Nach Versuchen von O. Tumlirz[1] beträgt in Röhren von 1,8 cm lichter Weite bei —0,74° die K.-G. 22,2 mm in einer Minute und steigt bei —4,6° schon auf 1324,2 mm. Die K.-G. besitzt danach einen sehr hohen Wert.

Erfahrungsgemäß wird die K.-G. durch Zusätze stark vermindert. Vielleicht gelingt es daher, aus Lösungen Eiskristalle mit dem Apparat zu erhalten, so daß auch nach der kristallographischen Seite hin die Kenntnis dieses Stoffes vervollständigt wird.

Jedenfalls ist aus diesen Eigenschaften des Wassers verständlich, warum Eisdecken nach dem Wasser zu meist eben begrenzt sind. Auch beruht hierauf die Erscheinung, daß das Gefäß des Bunsen'schen Eiskalorimeters von einer glatten Eisschicht bedeckt ist.

## VII.

Aus den vorstehenden Beobachtungen ergibt sich, daß die K.-G. eines wachsenden Kristalls innerhalb bestimmter Temperaturgefälle unabhängig von der Richtung ist. Hier spielt allein die Wärmeleitung eine Rolle, so daß die K.-G. proportional ist der Temperaturdifferenz, die zwischen der wachsenden Grenzfläche und der Abkühlungsfläche herrscht. Dies Gebiet hat für jeden Stoff eine bestimmte Ausdehnung. So ist es bei Salol wie Benzophenon klein, bei Wasser jedenfalls beträchtlich.

Der Übergang aus diesem Gebiet, in dem in der wachsenden Grenzschicht Schmelztemperatur herrscht, erfolgt, wenn der für $T_s$ bestehende maximale Wert der K.-G. für eine Flächenart überschritten wird. Hierdurch tritt Abkühlung

---

[1] O. Tumlirz, Sitzungsber. Akad. Wien. Math.-nat Kl. **103**. Abt. IIa. 268. 1894.

der Grenzfläche ein, deren Verschiebung nunmehr bei Temperatur unter $T_s$ stattfindet.

Bei Salol und Benzophenon ist die maximale K.-G. bei $T_s$ nicht bedeutend und es bestehen für die einzelnen Flächenarten keine großen Unterschiede.

Es kann daher leicht der Zustand erreicht werden, bei dem in der wachsenden Grenzfläche die Temperatur unter $T_s$ sinkt. Das hierzu nötige Temperaturgefälle braucht nur klein zu sein, so daß es jedenfalls bei Versuchen in dünnen Röhren oder zwischen Deckgläsern nur einer geringen Unterkühlung bedarf, um eine Erniedrigung der Temperatur der

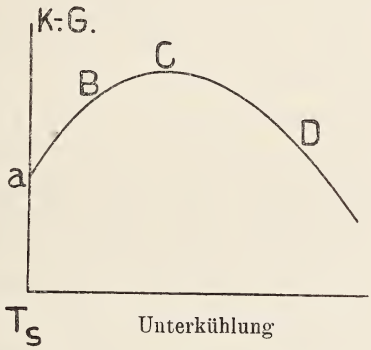



Fig. 8. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) einer Fläche von der Temperatur der wachsenden Fläche.

wachsenden Grenzfläche zu bewirken. Jene Versuche zeigen aber ein Ansteigen der K.-G. mit sinkender Unterkühlungstemperatur. Nimmt man daher an, daß die wirkliche Temperatur der Grenzschicht nur wenig hinter der des Bades zurückbleibt, so kann die in Fig. 2 abgebildete Kurve der Abhängigkeit der K.-G. von der Temperatur der Grenzschicht für die K.-G. einer Fläche unter den in II charakterisierten Bedingungen nicht die richtige sein. Es wird vermutlich eine Kurve Gültigkeit haben, die in Fig. 8 gezeichnet ist. Sie gilt für eine Flächenart, für andere dürften ähnliche existieren, die nebeneinander verlaufen, aber auch zum Schnitt gelangen können, wenn sich die Größenverhältnisse bei verschiedenen Flächenarten umkehren. Die Strecke

$T_s$ a entspricht hier der maximalen K.-G. bei der Schmelztemperatur $T_s$. Sinkt die Temperatur der Grenzfläche unter $T_s$, so erfolgt zunächst ein Anstieg, wie es sich aus den Versuchen in Röhren ergibt, etwa von a über B bis C. C entspricht vermutlich einem Maximum, von dem aus die K.-G. wieder abnimmt längs CD. Die Abnahme der K.-G. und die Ausbildung eines Maximums wird verständlich, wenn die zunächst steigende K.-G. durch einen mit der Abkühlung sich vergrößernden Faktor gehemmt wird. Hierfür möchte ich mit H. W. Bakhuis Roozeboom die mit sinkender Temperatur stark zunehmende Viskosität der Schmelzen ansprechen.

Für die Existenz eines Maximums, das bei Stoffen mit kleiner K.-G. (vgl. p. 137) stets deutlich auftritt, scheinen die sehr sorgfältigen Messungen von E. v. Pickardt[1] zu sprechen, der auch bei Benzophenon nicht eine von der Temperatur unabhängige Gerade erhielt, sondern eine Kurve, die, wie er selbst hervorhebt, „auch beim reinen Benzophenon eine schwache Krümmung“ zeigt. Auch für Natriumthiosulfat erreicht nach Ch. Leenhardt[2] die K.-G. keinen konstanten Wert, vielmehr mit 118 mm/Min. ein Maximum bei — 2°. Schließlich sei auf die Arbeiten von A. Bogojawlensky[3] hingewiesen, der solche Maxima mehrfach beobachtete.

G. Tammann[4] stellt jene Stoffe zu den sich abnorm verhaltenden. Er möchte den Grund des Anstiegs nicht in den Bedingungen des Wärmeabflusses suchen, sondern in der Bildung von Mischkristallen sehen, bei der eine mit der Unterkühlung in der Schmelze sich vermehrende Molekülart in den wachsenden Kristall mit eingeht. Die Gleichgewichtstemperatur dieser Mischkristalle mit ihren Schmelzen verschiebe sich mit wachsender Unterkühlung zu höheren Temperaturen und daher wachse die K.-G. in einem Unterkühlungsgebiet an, in dem sie von der Unterkühlung unabhängig sein sollte. Es würden mithin höhere Temperaturen an der Grenzfläche herrschen, als der Schmelztemperatur entspräche.

---

[1] E. v. Pickardt, a. a. O. p. 24 u. 25.

[2] Ch. Leenhardt a. a. O.

[3] A. Bogojawlensky a. a. O.

[4] G Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 81. 184. 1913. — Gedenkbuch für J. M. van Bemmelen. 297. 1910.

Für einen Abfall der K.-G., der früher erfolgt, als es sich nach der Formel auf p. 140. Anm. ergeben müßte, sollen entsprechende Vorgänge maßgebend sein.

Nach Versuchen von K. Grinakowski[1] scheint indessen die Hypothese in dieser Form nicht haltbar zu sein.

Meine Versuche geben nur Aufschluß über die unmittelbar unterhalb $T_s^0$ sich abspielenden Vorgänge. Bei Salol und Benzophenon findet hier jedenfalls eine Temperaturerhöhung nicht statt; im Gegenteil eine Erniedrigung. Es sei aber nochmals betont, daß bei den oben ausgeführten Erörterungen und Versuchen nur glatte Grenzflächen eine Rolle spielen, im Gegensatz zu den unübersichtlichen Vorgängen, die sich an der wachsenden Grenzschicht im Röhrchen abspielen.

Über den Vorgang der Kristallisation sind wir noch wenig unterrichtet, doch ist die Meinung sicher berechtigt, daß er schon in der flüssigen Phase vorbereitet wird. Lehrreich sind die Versuche von D. Gernez[2] am Schwefel. Er fand, daß die K.-G. des erstarrenden Schwefels abhängt von der Behandlung des flüssigen Schwefels. Von Einfluß ist u. a. die Höhe der Temperatur, bis zu der der geschmolzene Schwefel erhitzt wurde, und die Zeitdauer, während der er im geschmolzenen Zustand verblieb. Auch ist schon lange erwiesen, daß die flüssige Phase des Schwefels nicht einheitlich ist und ebenso, daß es sich um verschiedenartige Molekülgattungen[3] handelt, die im flüssigen Zustand miteinander mischfähig sind, deren Mengenverhältnis aber mit der Temperatur wechselt, so daß für jede bestimmte Temperatur ein Gleichgewichtszustand besteht. Ähnliche Verhältnisse werden auch bei anderen geschmolzenen Stoffen vorliegen. Während bei Schwefel die Einstellung des Gleichgewichtszustandes träge erfolgt, braucht dies bei anderen Stoffen nicht der Fall zu sein. Jedenfalls wird sich mit sinkender Temperatur eine Art der Molekülassoziationen vermehren; Maxima sind nicht ausgeschlossen. Würde sich jene Art vermehren, die leichter befähigt ist, in den kristallisierten Zustand überzugehen, so läge hier schon

[1] K. Grinakowski a. a. O.

[2] D. Gernez, Compt. rend. **97**. 1298, 1366, 1433. 1883.

[3] Vgl. z. B. A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. 469. 1903.

eine Erklärung für die Zunahme der K.-G. mit sinkender Temperatur. Hand in Hand damit würde eine Verminderung der spezifischen Schmelzwärme zu erwarten sein. Es fehlt noch an Versuchen, die dieser Deutung Sicherheit geben. —

Schließlich sei noch hingewiesen auf das Verhalten schwebend wachsender Kristallpolyeder. Da auf ihrer Oberfläche Schmelztemperatur nicht herrscht, so wird die Temperaturverteilung eine verschiedenartige sein und die Flächenarten mit größter K.-G. werden die wärmsten sein. Mithin wird die Wärmeverteilung im Innern des Kristalls eine unregelmäßige sein. Ohne weiteres ist diese Erscheinung auch zu übertragen auf Kristalle, die in übersättigten Lösungen wachsen. Auch hier wird die am schnellsten sich fortbewegende Fläche der Sättigungstemperatur am nächsten kommen. Es kann hiervon eine scheinbare verschiedenartige Löslichkeit für verschiedene Flächenarten des wachsenden Kristalls herrühren und auch die häufig beobachtete Erscheinung, daß sonst einheitliche Kristalle Spannungsdoppelbrechung zeigen, deren Erscheinungsweise sich eng den Begrenzungselementen der Kristalle anpaßt. Auch das häufige Zerspringen schnell wachsender Kristalle, z. B. der Alaune, kann seine Ursache hierin haben. Schließlich kann auch eine „Sanduhrstruktur“ bedingt werden, da bei Mischkristallen die wechselnden Temperaturen der wachsenden Flächen verschiedene Stoffverteilungen hervorrufen können.

Tübingen, Min.-petrogr. Institut, Juni 1915.

---

## Tafel-Erklärung.

### Tafel V.

Fig. 1. Kristallisationsapparat in Tätigkeit. Es bildet sich in der Salolschmelze bei Schmelztemperatur ein Kristall, der durch Wärmeentziehung vom Zentrum her wächst.

„ 2. Herstellung eines großen Salolkristalls aus Schmelzfluß. $\frac{3}{4}$ nat. Größe. Versuchsdauer etwa 3 Stunden.

„ 3. Eishalbkugel, entstanden durch Kristallisation bei $0^0$ durch kräftige Abkühlung des Mittelpunktes durch eine Äther-Kohlensäure-Kältemischung.

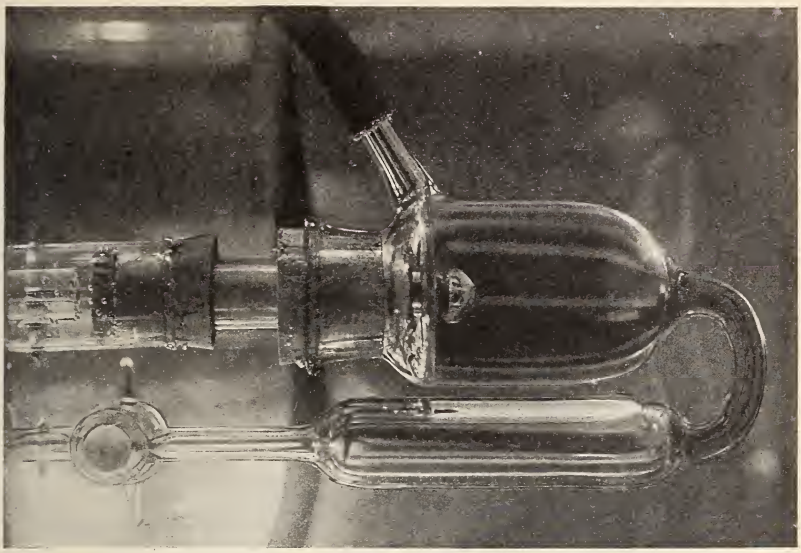
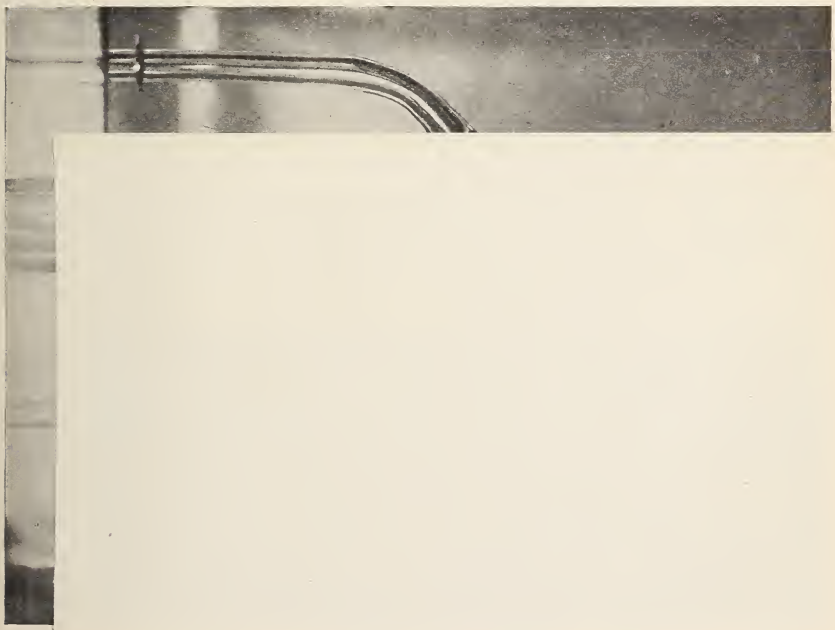


Fig. 1.



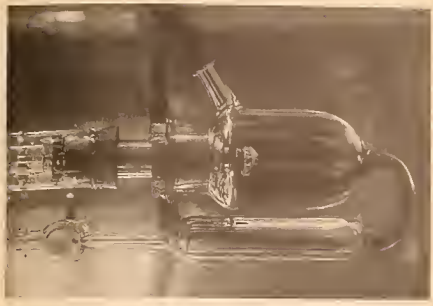


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

R. Nacken: Wachsen von Kristallpolyedern

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: 1915_2

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

Artikel/Article: Über das Wachsen von Kristallpolyedern in ihrem Schmelzfluss. 133-164