

Über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen.

Von R. Gross und H. Möller in Greifswald.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1923.)

Bei natürlichen, in Hohlräumen gewachsenen Kristallen ist in vielen Fällen eine bestimmte Orientierung der einzelnen als Fasern, Blättchen oder Körner ausgebildeten Individuen zu den Wänden des Hohlraumes vorhanden. Über die Ursache dieser Beziehung der Kristalle zum Kristallisationsraum nach Lage und Form ist bis jetzt nichts Sicheres nachgewiesen. Allgemeine Untersuchungen über das Gesamtproblem werden augenblicklich durch den einen von uns angestellt. Einen Spezialfall stellt das in der Technik auftretende Problem des Wachstums von Kristallen durch Rekristallisation eines bereits geformten Metallstückes dar.

Um die bei der besonders interessierenden Drahtform auftretenden, zum Teil schwierig zu untersuchenden Verhältnisse in kristallgeometrischer Hinsicht aufzuklären, wurde das Wachstum einer niedrig schmelzenden organischen Substanz in geraden und krummen Röhren untersucht.

I. Experimenteller Teil.

a) **Kristallographische Materialkonstanten.** Als Substanz wurde Salol (Salizylsäurephenylester) gewählt, das eine rhombische Modifikation mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,9684:1:0,6971$ und dem Schmelzpunkt $41,75^{\circ}\text{C}$ hat. Außer der rhombischen Modifikation ¹⁾ besitzt Salol noch zwei andere mit niedrigeren Schmelzpunkten, nämlich $38,8$ bzw. $28,5^{\circ}\text{C}$, von denen die erste aus der Schmelze bei 37 bis 0°C entstehen soll. Bei unseren Experimenten ist stets nur die rhombische Modifikation (Schmelzpunkt $41,75^{\circ}\text{C}$) aufgetreten.

Um das Verhältnis des Wachstums der verschiedenen Kristallflächen festzustellen, ließen wir in der Salolschmelze bei konstanter Temperatur einen kleinen Impfkristall von zu vernachlässigender Größe zu einem etwa 1 cm großen Kristall allseitig unbehindert auswachsen. Aus dem Habitus (Gestalt) des so erhaltenen Wachstumskörpers wurde das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten für die auftretenden Flächen durch Messung des Abstandes vom Mittelpunkt bestimmt.

¹⁾ P. Groth, Elemente der phys. und chem. Kristallographie (München und Berlin 1921), S. 181 u. 327.

Absolute Wachstumsgeschwindigkeiten ergaben sich dann durch Division mit der Wachstumszeit.

Für die in den Versuchen verwandten Temperaturen der unterkühlten Schmelze von 37,3 und 38,2° C wurden die in Tabelle 1 angegebenen mittleren Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt.

Tabelle 1. Wachstumsgeschwindigkeiten in mm/min.

Temperatur	Flächen		Kanten		(111):(111̄)
	b (100)	o (111)	(111):(111̄)	(111):(111̄)	
37,3° C	0,045 ± 0,002	0,084 ± 0,01	0,097 ± 0,01	0,098 ± 0,01	0,119 ± 0,018
38,2° C	0,036 ± 0,002	0,069 ± 0,008	0,079 ± 0,01	0,080 ± 0,01	0,098 ± 0,012

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche a (100) war in diesen Fällen bereits so groß, daß (100) nicht mehr auftrat. Der Habitus des in der Fig. 1 abgebildeten Kristalls entspricht einer Unterkühlungstemperatur von 40° C. Die in der Tabelle angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf unsere normalen Wachstumsbedingungen. Bei einzelnen Versuchen waren die Fehler beträchtlich größer. Dies lag hier teilweise an den Ungleichmäßigkeiten der Wärmeabfuhr, teilweise an einer hemmenden Wirkung, die durch kleine Gasblasen — die sich auf die Kristallflächen aufsetzten — hervorgebracht wurde.

Da im folgenden meist Kantenverschiebungsgeschwindigkeiten gemessen werden, sind auch diese, aus den Flächenwinkeln und den Flächenwachstumsgeschwindigkeiten errechnet, in Tabelle 1 angegeben.

Wenn eine Verschiebung des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen während des Wachstums eintritt, so äußert sich das dadurch, daß die Kanten nicht mehr auf einer Ebene, sondern auf einer krummen Fläche hingleiten¹⁾. Ähnlich wird die Bahn, die eine Ecke beschreibt, in eine Kurve verwandelt, wenn das Verhältnis der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Kanten sich ändert. Solche Habitusverschiedenheiten können beim Auskristallisieren im Röhrchen dadurch festgestellt werden, daß die Projektionen der aufeinanderfolgenden Ecken in der Zeichenebene nicht mehr auf einer geraden Linie liegen. (Vgl. Fig. 2 bei *K*)

b) Die Apparatur. Als Hohlräume, in die der Einkristall hineinwuchs, wurden dünnwandige Glasröhrchen von verschiedener lichter Weite zu Bügeln mit verschiedenem Krümmungsradius gebogen (im Extremfall mit einem Krümmungsradius = ∞). Die Röhrchen

¹⁾ E. Gross, Zur Theorie des Wachstums- und Lösungsvorganges kristalliner Materie. Abh. säch. Ges. d. Wiss. 36, 143, 1918.

wurden einseitig geschlossen und darauf mit Salolschmelze gefüllt. Nach einer erstmaligen Kristallisation bei Zimmertemperatur wurden dann die Bügel zehn Minuten auf eine Temperatur von 50° C vorgewärmt und hierauf in das bei konstanter Temperatur gehaltene Bad eingesetzt. Um die Schwierigkeit der Beobachtung, die sich aus der Lichtbrechung der zylindrischen Präparate ergab, zu beseitigen, wurde das Schmelzröhrchen in eine enge, mit Anilin gefüllte, planparallele Wanne gesteckt, die in dem Thermostaten stand.

Nachdem wir uns durch thermoelektrische Temperaturmessungen überzeugt hatten, daß die gewünschte Versuchstemperatur erreicht war, wurde die unterkühlte Schmelze am offenen Ende des Röhrchens durch Einwerfen eines Kristallfragments geimpft.

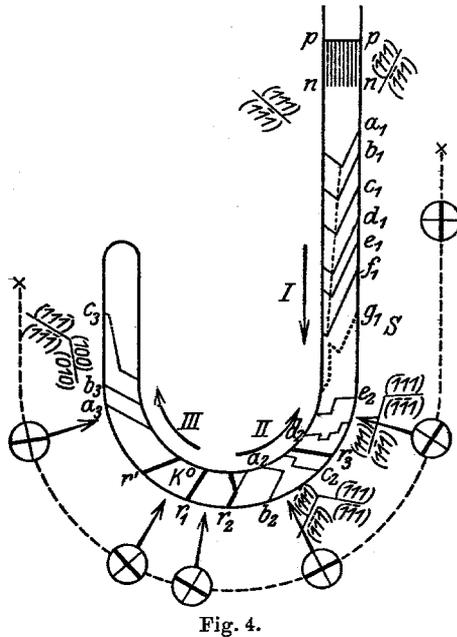
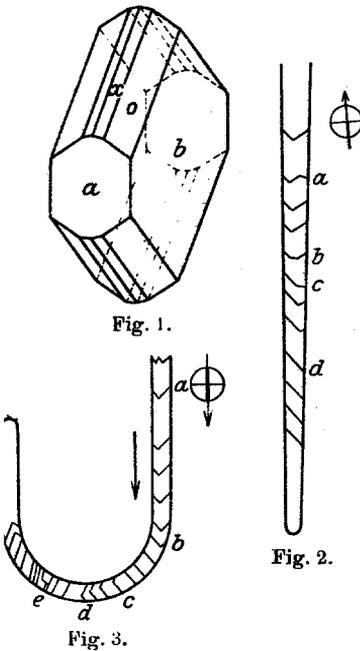
Durch die Wanne fiel linearpolarisiertes, parallelstrahliges Licht, das nach dem Passieren der Kammer durch ein zweites Nicolsches Prisma analysiert wurde. Polarisator und Analysator wurden so gegeneinander eingestellt, daß ihre Schwingungsrichtungen senkrecht zueinander verliefen, darauf starr verbunden und im Verlaufe des Experimentes stets synchron bewegt. Es gelang auf diese Weise, die Auslöschungsschiefe des bei konstanter Temperatur wachsenden Kristalls relativ zur Achse des Röhrchens zu messen.

Die Form der Kristallfront wurde in passenden Intervallen zeichnerisch festgehalten.

c) Impfstelle. Zur Einleitung der Kristallisation wurde in das oben offene Rohr eine Kristallpartikel gebracht, die von anhaftenden Kristallsplintern gereinigt war; sie schwamm zunächst auf der Schmelze. Man konnte dann mit bloßem Auge verfolgen, daß nicht nur die Kristallpartikel selbst in die Schmelze hineinwuchs, sondern daß die ganze Flüssigkeitsoberfläche sich mit Kristallisationszentren bedeckte; diese stießen ihrerseits neue Keime aus, sobald sie eine gewisse Größe erreicht hatten. Hierdurch waren an der Oberfläche zahlreiche Keime vorhanden, die ihren zufälligen Orientierungen entsprechend zu größeren Kristallen auswuchsen. Nach einigen Millimetern kleinkristallinen Wachstums bestand die Front nur noch aus einem einzigen Kristall.

d) Weiterwachsen im Röhrchen. Die Herausbildung des Einkristalls vollzieht sich ebensowohl im krummen wie im geraden Kristallisationsröhrchen. In diesem wächst er gleichmäßig unter Parallellhaltung der kristallographischen Achsen weiter. Häufig beobachtet man eine in der Mitte des Röhrchens vordringende Spitze, die von den Flächen (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ gebildet wird. Selten tritt die Ecke aus den Flächen (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ auf. Sie wird während des Wachstums meistens schnell durch die zuerst genannte

Kristallecke abgelöst. Die Lage der c - oder a -Achse geht normaler Weise der Röhrenachse parallel. Gemäß der Kristallsymmetrie würde dann ein Vorrücken der Kristallspitze auf der Röhrenachse stattfinden, aber durch Verzerrungen bewegt sich häufig die Ecke auf einer krummlinigen Bahn vor. Dabei rückt sie häufig an die Röhrenwand, so daß auf längere Strecken eine Kante die vorrückende Front einnimmt, z. B. bei d in Fig. 2. Lokale Wachstumshemmungen führen zu Habitusänderungen, wie bei b in Fig. 2, wo die vordringende Ecke durch eine spontan auftretende Fläche abgestumpft wird, diese ist noch bei c vorhanden, im nächsten Stadium hat sich jedoch die



Ecke wieder ausgebildet. Die Bildung der Knickstelle bei a (einspringende Kristallecke) kann im allgemeinen nicht durch Verzerrung und Habitusänderung erklärt werden. Die Erklärung der Erscheinung ergibt sich aus wachstumsgeometrischen Überlegungen.

Fig. 3 zeigt das Wachstum eines Kristalls in einem Röhrenchen von 2,2 mm lichter Weite, das halbkreisförmig gekrümmt ist. Im geraden Stück bei a rückt der Kristall bereits in normaler Weise mit seiner c -Achse nahezu in Richtung der Röhrenachse liegend vor. Zur Darstellung der Lagenbeziehung sind in dieser und den folgenden Figuren Richtungsmarkierungen beigelegt; der Pfeil bedeutet die

Richtung der Röhrenachse, das Kreuz gibt die Auslöschungsrichtungen an, wobei der dicke Kreuzbalken dem größeren Brechungsexponenten entspricht. Man sieht deutlich, wie mit fortlaufender Krümmung die a -Achsen spitze auf geradliniger Bahn vorrückend (also ohne Verzerrung) bei b an der Röhrenwand verschwindet. Eine Strecke weit wird jetzt die Vorderfront von der Kante gebildet, bis bei c die c -Achsen spitze aus der entgegengesetzten Röhrenwand heraustritt und nach einem Herumbiegen des Röhrens um 90° die Rolle der a -Achsen spitze übernimmt. Bei einem weiteren Herumbiegen verschwindet die c -Achsen spitze wieder (d).

Ein durchaus anderer Vorgang vollzieht sich bei e . Dort tritt ein Kristallindividuum mit neuer Orientierung aus dem von Röhrenwand und Kristallfläche gebildeten Winkel heraus. Der zwischen a und d sich vollziehende Vorgang ist hier in umgekehrtem Sinne wiederholt.

Bei dem in Fig. 4 wiedergegebenen Versuch kommen zwei andere Wachstumstypen zum Vorschein. Die hier verwickeltere Lagenbeziehung zwischen Kristall- und Röhrenachse ist wieder durch Auslöschungsrichtungen und neben das Röhren gezeichnete Kristallkantenlagen markiert. Während der Kristall von der Impfstelle p bis zur Grenze S vorgedrungen ist, hatte sich in der Schmelze entfernt von dem wachsenden Kristall bei K spontan ein Keim gebildet, der ebensowohl in Richtung des Pfeiles III als in Richtung II weiterwuchs. Die kristallisierte Masse durchlief hierbei die Grenzlagen $r_1, r_2, r_3, a_2, b_2 \dots e_2$ nach der einen Seite und die Grenzen r', a_3, b_3, c_3 nach der anderen Seite. Bei S traf der aus der Richtung I kommende mit dem in der Richtung II vorgedrungenen Kristall zusammen. Es bildete sich dort eine Grenzfläche zwischen zwei unabhängig voneinander entstandenen Kristallen, eine sogenannte „Stoßstelle“.

Bei r_1, r_2, r_3, r' sind ebenfalls Kristallgrenzen ausgebildet, an denen Kristallindividuen mit veränderter Orientierung aneinanderstoßen; es besteht jedoch ein Unterschied gegenüber s , indem an den Stellen r der neue Kristall nach Art eines Keimes an der vorwachsenden Kristallfläche selbst ansetzt und durch Überwuchern des Stammkristalls diesen zum Abschluß bringt. Auffallenderweise ist trotz der aus der Auslöschungsschiefe hervorgehenden Positionsänderung ein geometrischer Zusammenhang des neu ansetzenden Kristalls mit seinem Stammkristall vorhanden: die Richtungsänderung ist verhältnismäßig gering, so daß man von einer Annäherung der gegenseitigen Lage sprechen kann, und außerdem ist die Neuorientierung an den Grenzflächen r nicht rein willkürlich, sondern stets so, daß dadurch ein

Herumbiegen der Achsen des Stammkristalls in die neue Röhrenrichtung mehr oder weniger erreicht wird. Ebenso wie die Stoßstelle ist auch diese Erscheinung dadurch charakterisiert, daß größere Kristallstücke, z. B. zwischen r_1 und r_2 oder zwischen r_2 und r_3 (Fig. 4) unter genauer Parallelhaltung der Kristallachsen weiterwachsen. Es entsteht so ein Übereinanderschichten intakt gebliebener Kristallteile in oft vorzüglich schuppenförmiger Ausbildung.

An dem Beispiel in den zwei krummen Röhren (Fig. 3 und 4) sind die drei in diesem Fall möglichen Wachstumstypen gezeichnet. Wir nennen die Wachstumsart nach Fig. 3 paralleles Wachstum, die in Fig. 4 zwischen K und S dargestellte Form schuppenförmiges Wachstum und das bei S eingetretene Ereignis in Analogie mit der Bezeichnung in der Metallographie „Stoßstelle“. Übergangstypen entstehen durch Wechsel dieser drei Formen.

e) Die Messung der Wachstumsgeschwindigkeiten im krummen und geraden Röhren. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen und infolgedessen auch die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Kanten zeigen trotz innegehaltener Parallelität Schwankungen, so daß auf ähnliche Verzerrung des im Röhren wachsenden Kristalls geschlossen werden kann, wie sie bereits bei dem im freien Schmelzraum wachsenden beobachtet sind. In den Kurven (Fig. 5) sind wegen der besonderen Einstellung des Kristalls (Vordringen der Kanten) stets Kantenverschiebungen als Ordinaten (Zeit als Abszisse) eingetragen. Es mögen zwei Kurven von den zahlreich gemessenen angegeben werden, die sich auf die vorher beschriebenen drei Wachstumstypen beziehen. Ihr Verlauf stützt die später durchgeführte Ansicht, daß es sich beim parallelen, schuppenförmigen und durch Stoßstellen unterbrochenen Wachstum im krummen und geraden Röhren prinzipiell um den gleichen Vorgang handelt. Aus Kurve I (Fig. 5) ist die Verschiebungsgeschwindigkeit des in Fig. 2 dargestellten Kristalls zu ersehen. Wie aus der dauernden Parallelität des Kristalls zu erwarten, ist die Steigung im allgemeinen regelmäßig. Die Geschwindigkeitsverminderung bei b, c gibt die Unregelmäßigkeit wieder, die sich auch in der bereits oben erwähnten Habitusänderung bemerkbar macht. Die Unregelmäßigkeit der Front bei a ist in die Kurve nicht eingetragen, was im Einklang mit der späteren Deutung ist.

Kurve II (Fig. 5) bezieht sich auf das Kristallwachstum in dem halbkreisförmigen Röhren (Fig. 3). Die Geschwindigkeit im Abschnitt 0 bis r ist der im geraden Rohr gemessenen vollkommen gleich. Bei r stellt sich in allmählichem Übergang eine geringere Geschwindigkeit ein. Die Ursache für diese Änderung ist nicht in

der in diesem Fall bei r auftretenden Stoßstelle zu suchen; dies ergibt sich schon aus der Tatsache, daß so geringe Wachstumsgeschwindigkeiten, wie sie in der Kurve nach r vorkommen, bei 37° C überhaupt nicht am Kristall auftreten. Die Herabsetzung der Geschwindigkeit scheint vielmehr im Zusammenhang zu stehen mit der mehrfach beobachteten Abscheidung sehr kleiner Gasbläschen, die sich an der vordringenden Stirnfläche anlagern. Öfter wurde bemerkt, daß, nachdem die Bläsenschicht durch Überwachsen okkludiert war, die alte Geschwindigkeit wieder zum Vorschein kam. Auch bei der Verringerung des Rohrdurchmessers bis auf 1 mm konnten wir keine Geschwindigkeitsbeeinflussung, etwa als Folge von Kapillarkräften nachweisen. Auch bei den geringen Durchmessern treten manchmal Wachstumsgeschwindigkeiten in voller Größe auf, während andererseits das häufige vollständige Stehenbleiben des wachsenden Kristalls lediglich zum Ausdruck bringt, daß eine kleinere Fläche mit größerer Wahrscheinlichkeit von den entstehenden Gasblasen abgeschlossen werden kann. Die Natur des Gases wurde nicht festgestellt, doch scheint seine Löslichkeit in der Schmelze mit sinkender Temperatur zu wachsen. Wurde ein zu Stillstand gekommenes Röhrchen aus dem Thermostatenbad genommen, so wurden die Gasblasen wieder absorbiert und das unterbrochene Wachstum fortgesetzt.

II. Die gesetzmäßigen Zusammenhänge der beobachteten Kristallisationserscheinungen.

Für die Erklärung des Auslesevorganges an der Impfstelle und für die Entstehung einzelner Individuen während des weiteren Wachstums erhalten wir einen Hinweis durch die Beobachtung, daß der gebildete Einkristall vorwiegend mit einer Richtung (der kristallographischen a -Achse) der Röhrenachse parallel liegt. Bei dem Habitus, der unseren Versuchstemperaturen entspricht, ist dies die Richtung des größten Kristalldurchmessers am frei gewachsenen Kristall.

a) Die Entstehung des Einkristalls an der Impfstelle. Die Erklärung des Auslesevorganges an der Impfstelle wird durch die Konstruktion in Fig. 6 gegeben. An der Flüssigkeitsoberfläche $F-F$ seien die Keime $K_1, K_2 \dots K_6$ als Ursprünge für wachsende Kristalle in beliebiger Lage vorhanden. In $H_1 H_2 H_3 H_4$ ist der Kristallquerschnitt $\parallel (010)$ herausgezeichnet. Die Keime werden in einer gegebenen Zeit, falls keine Behinderung vorliegt (also virtuell), bis zur Größe $H_1 H_2 H_3 H_4$ auswachsen. Wie sie sich in den Raum teilen, bleibt dahingestellt. Uns interessiert nur die Front $a_1 a_2 a_3 a_4$. Diese Grenze gehört drei verschiedenen Kristallindividuen an, die geraden

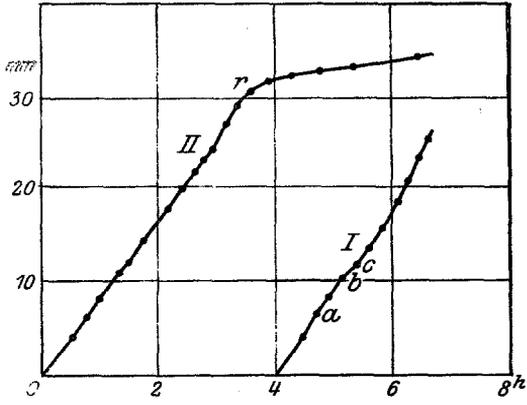


Fig 5

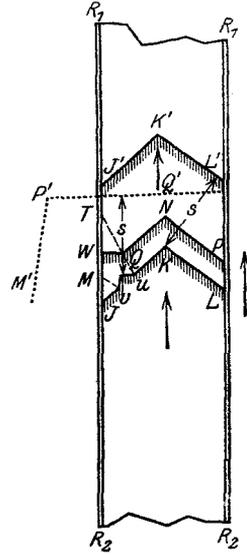


Fig. 7.

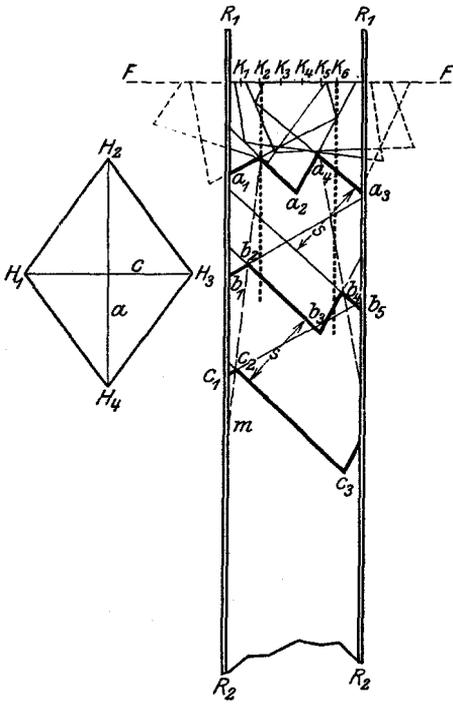


Fig. 6.

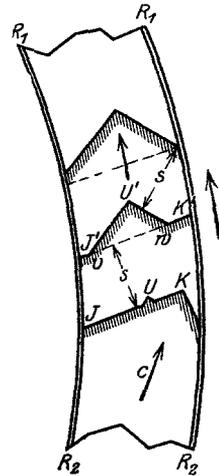


Fig. 8.

Stücke rechts und links von a_2 einem Mittelkristall, die Stücke a_1 und a_4 einem links und einem rechts flankierenden. In der Einsenkung zwischen a_1 und a_2 liegt ein sehr kleines Stückchen eines weiteren Kristalls, das jedoch bald verschwindet und deshalb nicht beachtet sein soll. In einem späteren Stadium werden sich alle bei a_1 bis a_3 vorhandenen Flächen um eine Strecke s vorgeschoben haben. Führt man die Konstruktion durch, so sieht man den Mittelkristall bei b_3 an Raum gewinnen, wogegen die seitlichen Kristalle bei b_1 und b_5 an Ausdehnung verloren haben. Es wird nun die Phase c_1, c_2, c_3 gegen b_1, b_5 nochmals um s verschoben. Der links flankierende Kristall ist nur noch im Stückchen c_1, c_2 , der rechts flankierende überhaupt nicht mehr erhalten. Aber auch der linke Kristall wird sich nur noch kurze Zeit an der Bildung der Oberfläche beteiligen. Zieht man die Gerade $b_2 c_2$, die zugleich die Gebietsabgrenzungen zwischen dem linken und dem mittleren Kristall veranschaulicht, so ergibt sich, daß der linke Kristall bei m verschwinden muß, und der Mittelkristall den ganzen Röhrenquerschnitt erfüllen wird. Es ist also möglich, mit Hilfe eines rein geometrischen Selektionsvorganges, gestützt auf die Konstanz der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen, die Entstehung des Einkristalls aus dem wirren Haufwerk zu erklären. Evident ist die Auslese um so früher wirksam, je geringeren Durchmesser das Röhrchen besitzt. Würden wir den Durchmesser unseres Röhrchens auf $K_2 \dots K_5$ verkleinern, so wäre schon bei b_1 bis b_5 nur der Mittelkristall vorhanden.

Diese letzte geometrische Folgerung stimmt mit den Beobachtungen überein: Man muß bis zur Einkristallbildung tatsächlich um so größere Strecken kristallisieren lassen, je größer der Durchmesser des Röhrchens ist.

b) Die Fortführung des Einkristalls im geraden Rohr. Gegenüber der Häufigkeit spontan gebildeter neuer Keime an der Impfstelle bedarf die große Seltenheit der Keimbildung vor der wachsenden Kristallfläche einer besonderen Erklärung. Führt man die geometrische Konstruktion durch, so sieht man, daß das gleiche Prinzip keimvernichtend wirkt, das an der Impfstelle die Auslese bedingte.

In Fig. 7 ist $R_1 R_2$ ein gerades Rohr, in dem ein Kristall in der Richtung des Pfeiles bis JKL vorgewachsen ist, wobei die a -Achse wieder mit der Röhrenachse übereinstimmt. In UV möge sich nun ein Keim angelagert haben. Es verschieben sich sowohl die Flächen des Stammkristalls wie diejenigen des Keims in gleicher Zeit um eine gewisse Strecke, und man erhält dann eine neue Front $WQNP$, in

der der neu ausgebildete Kristall das Stückchen WQ einnimmt. Läßt man jede Kristallfläche um die Strecke s vorrücken, dann nimmt die Front des neu ausgewachsenen Kristalls die virtuelle Lage $M'P'Q'$ ein, während der Stammkristall bis $J'K'L'$ vorgedrungen ist. Jetzt ist ein Kristallstück mit der Orientierung des Keimes UV nicht mehr an der Oberflächenbildung beteiligt. Das von ihm ausgegangene Kristallindividuum ist in dem Raumstück $MVUT$ in den Stammkristall eingebettet. Ein Kristall, der im geraden Röhren wächst und die optimale Lage besitzt, sorgt also selbst dafür, daß fehlorientierte durch Keimanlagerung entstehende Individuen weder bestehen bleiben noch um sich greifen. Daß sie gelegentlich vorkommen, sieht man an spontan auftretenden Änderungen des Frontverlaufes nach Art der Linie $WQNP$ in Fig. 7. Von den beobachteten Fällen wäre als Beispiel hierzu die Stelle a in Fig. 2 zu nennen.

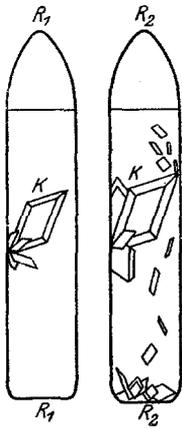


Fig. 9.

c) Die Erklärung des Schuppenbaues im krummen Rohr. Beim krummen Röhren gewinnen die im geraden Rohr gelegentlich sichtbaren Keime, die vorwiegend in dem Winkel zwischen Kristall und Glaswand liegen, für die Ausbildung des Kristalls an Bedeutung. Mehr oder weniger häufig entstehen statt des einheitlichen Kristalls neue Individuen, deren Orientierung um einen kleinen Winkelbetrag so verändert ist, daß sprunghaft aber gleichsinnig eine Anpassung

der ausgezeichneten Wachstumsrichtung an die fortlaufend geänderte Lage der Röhrenachse erzielt wird.

Die konstruktive Erklärung ist aus Fig. 8 zu ersehen. Bei K ist ein Kristall in das kreisgebogene Röhren hineingewachsen. Wegen der Biegung des Röhrens trifft die Rohrachse nicht mehr mit der a -Achse des Kristalls (Richtung des Pfeiles) zusammen. Bei U ist ein sehr kleiner Keim auf der Fläche des Stammkristalls angenommen, der gleichen Habitus besitzt wie der Stammkristall, dem aber eine für die Weiterentwicklung günstigere Lage der a -Achse zukommt. Das heißt, die a -Achse stimmt mit der Röhrenachse überein. Sowohl der Stammkristall wie der Keim wachsen nun in normaler Weise, und zwar sollen sich die beiden kristallographisch identischen Flächen jeweils um die Strecke s verschieben. JK gelangt dann nach $J'K'$, die Flächen des Keimes U verschieben sich nach UVW . Der aus dem Keime U hervorgegangene Kristall hat den von K aus gewachsenen

schon weitgehend verdrängt. Läßt man sämtliche Flächen nochmals um die Strecke s vorrücken, dann ist der ehemalige Kristall K vollständig aus der Grenzfläche verschwunden, und die Flächen des Kristallkeims U haben seine Funktionen übernommen. Die Orientierung des neuen Kristalls stimmt mit der im Experiment beobachteten überein, und bei Wiederholung der Konstruktion erhält man einen Schuppenbau in der Art des experimentell festgestellten. (Vgl. $r_1 r_2 r'$ in Fig. 4.) Ungünstig orientierte Keime würden von dem günstiger orientierten wieder aufgezehrt werden. Die schwach geänderte Richtung des Stammkristalls wirkt in den meisten Fällen noch als bevorzugte Lage.

d) Das Kristallwachstum ohne Lagenbeziehung. In Fig. 4 sehen wir einen Keim bei K in zufälliger Lage neu entstehen, der sich beiderseitig im Röhrchen verschiebt, während sich an der Impfstelle PP ein Kristall durch Selektion in günstigster Lage herausgebildet hat. Wenn die Keimhäufigkeit an der Fläche des neuen Kristalls hinreicht, so wird auch hier eine Schuppenbildung wie unter c) beschrieben einsetzen, und es wird während des Wachstums bis zur Stoßstelle die gleiche Orientierung zur Rohrachse erreicht. In Fig. 4 sehen wir durch zwangsläufige Einstellung weitgehende Parallelität des von K ausgehenden mit dem von der Impfstelle PP herkommenden Kristall an der Stelle des Zusammentreffens bei S erreicht.

Ist die nötige Keimzahl nicht vorhanden oder die Strecke bis zum Zusammenstoß zu einer Einstellung durch Schuppenbildung nicht groß genug, so treffen Kristallstücke mit zufälliger Orientierung aufeinander, und das fertig kristallisierte Röhrchen zeigt Stellen mit regellosen Richtungssprüngen der Kristallachsen.

e) Mutmaßliche Ursachen der beobachteten Keimbildung. Die beim Impfen mit einem einzelnen, von anhaftenden Splintern gereinigten Kristallindividuum entstehenden zahlreichen Kristallisationszentren sind offenbar durch Zersplittern des rasch wachsenden Impfkristalls gebildet. Für die Keimbildung vor der wachsenden Fläche dürfte eine ähnliche Partikelabtrennung durch Reibung und Stauung an der Wandfläche vorliegen. Hierfür ist ein Hinweis in dem von N. Gross¹⁾ mitgeteilten experimentellen Befund gegeben. In einem geschlossenen Röhrchen $R_1 R_1$ (Fig. 9) wurde Salolschmelze bei konstanter Unterkühlungstemperatur exponiert. Bereits für die an dem Fußpunkt des Kristalls (K) hervorkeimenden Kriställchen gewinnt

¹⁾ N. Gross, Die Keimzahl als Funktion von Volumen, Zeit und Unterkühlung von Schmelzen. Vortrag Naturf. u. Ärzte 1922.

man die Vorstellung, daß es sich um vergrößerte Fragmente handelt, die an der kleinen Anwachsstelle von dem Hauptkristall abgesplittert sind. Diese Anschauung wird gestützt durch den im Röhrchen R_2R_2 dargestellten weiteren Verlauf. Der Kristall K wächst mit glatter Spitze bis zum Auftreffen auf die Röhrenwand. Hier bilden sich schon bei der ersten Berührung mit dem Glase neue Kristallisationszentren, die als rasch auswachsende Kristallindividuen nach allen Seiten wegschwimmen. In analoger Weise dürfte an der Berührungsstelle Salokristall-Glaswand in unseren Röhrchen für die nötige Zahl von Kristallkeimen gesorgt sein. In der Tat sieht man beim Röhrchenexperiment die anders orientierten Kristalle stets aus den Winkeln zwischen Stammkristall und Glaswand hervorkommen.

Die Häufigkeit der Schuppenbildung und die mehr oder minder sprunghafte Einstellung ist mit der Zahl der pro Längeneinheit überhaupt auftretenden Kristallsplitter verknüpft. Bei sehr raschem Wachstum (starke Unterkühlung) mag die Zersplitterung besonders stark sein. Außerdem würden wieder in Analogie mit bekannten Versuchen¹⁾ bei steigender Unterkühlung immer kleinere Partikel merkliche Wahrscheinlichkeit des Anwachsens erreichen, so daß auch hierdurch die Zahl der existenzfähigen Keime vergrößert wird. Die für die eigentliche Stoßstelle anzunehmende Keimbildung ist ebenfalls von der Unterkühlung und von der Vorgeschichte der Schmelze abhängig.

Außer dem physikalischen Zustand der Schmelze und dem durch weitere Untersuchungen noch zu klärenden Vorgang der Keimbildung am wachsenden Kristall ist Form und Größe des Röhrchens von Einfluß. Ohne daß eine mathematische Formulierung versucht werden soll, läßt sich auf das Experiment gestützt sagen, daß die Häufigkeit der Orientierungsänderung durch die unter c) betrachtete Selektion mit wachsendem Querschnitt und mit abnehmendem Krümmungsradius des Röhrchens steigt. Die Berücksichtigung dieser Faktoren beim Experiment ermöglicht die willkürliche Erzeugung eines Wachstumstyps.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergaben sich folgende Tatsachen für Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen.

1. Bei Anwesenheit genügend vieler Keime wird durch Auslese nach mehr oder weniger langen Wachstumsstrecken allein der Kristall

¹⁾ N. Gross, a. a. O. C. Schaum, Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderung und des Polymorphismus, ZS. f. anorg. Chem. **120**, Heft 3, 1922. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 148. G. Kornfeld, Wien. Ber. **125** [2 b], 375, 1916.

weiterwachsen, dessen günstigste Wachstumsrichtung mit der Röhrenachse zusammenfällt.

2. Beim weiteren Wachstum im geraden Röhrechen behalten die Kristallachsen meist dauernd parallele Lagen, vereinzelt ist eine Ablösung der Hauptwachstumsrichtung durch die nächst günstigste beobachtet.

3. Beim Wachstum im krummen Röhrechen sind drei verschiedene Typen möglich. Entweder die Kristallachsen bleiben beim Weiterwachsen parallel wie unter 2, oder es treten sprunghafte Lagenveränderungen auf. Die Lagenveränderungen, die beim zusammenhängenden Wachstum auftreten, bewirken eine Anpassung der Hauptwachstumsrichtung an die Röhrenachse (Schuppenbau). Ferner ist ein Wachstum unabhängig von dem durch Impfung entstandenen Kristall möglich (Stoßstellenbildung).

4. Die Einflüsse der Unterkühlungsgröße, der Röhrendimensionen und -krümmung und der vorhandenen Keimzahl auf Bevorzugung von einem der drei Typen werden nachgewiesen.

5. Als mutmaßliche Ursache für die Keimbildung an der Impfstelle und vor der wachsenden Kristallfläche wird eine mechanische Zersplitterung des vorhandenen Kristalls gefunden.

Greifswald, Mineralogisch-Petrograph. Institut der Universität.
15. September 1923.
