Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen.

Von **A. Huber** in Freiburg (Schweiz).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1934.)

Ableitung einer Beziehung zwischen zwei Verteilungsfunktionen, die eine direkte Vergleichung der von v. Göler und Sachs entwickelten Theorie der Kristallisation mit der Beobachtung ermöglicht.

In einer Arbeit mit derselben Überschrift[1]) entwickelten v. Göler und Sachs auf Grund der Tammannschen Annahmen eine Theorie des Kristallisationsvorganges, deren Folgerungen mit den von Tammann und Crone gemachten Beobachtungen[2]) zwar nicht direkt vergleichbar sind, die aber immerhin in Widerspruch zu stehen scheinen mit der von Tammann und Crone festgestellten geringen Zahl kleiner Kristalle. Auf Veranlassung von Herrn E. Schmid (Freiburg) führte ich die Untersuchungen von v. Göler und Sachs in der Richtung weiter aus, daß eine direkte Vergleichung mit Beobachtungen möglich wird. Dazu muß aus der von v. Göler und Sachs gefundenen *räumlichen* Verteilungsfunktion der Kristallkörner, wobei etwa ihr Durchmesser als Merkmal genommen werden soll, die Verteilungsfunktion ihrer Schnittflächen mit einer festen Ebene abgeleitet werden, wobei als Merkmal der Schnittflächen ihr Inhalt gewählt wird. Dieselbe Aufgabe wurde in etwas anderer Form schon in TC. gestellt, da jedoch dort ein Lösungsversuch nur kurz angedeutet und durch einige Irrtümer entstellt ist, soll hier eine strengere Darstellung versucht werden, wobei die Kristallkörner *kugelförmig* angenommen werden.

Eine große Anzahl verschieden großer Kugeln sei *regellos* im Raume verteilt. Bezeichnet man also mit r den Radius einer Kugel, mit g den Inhalt eines beliebigen Raumteiles $\mathfrak{G}$ und mit $n(r)$ die Anzahl der Kugeln, deren Radien dem Intervall $(r, r + dr)$ angehören und deren Mittelpunkte im Innern oder auf dem Rande von $\mathfrak{G}$ liegen, so soll die Forderung der Regellosigkeit besagen, daß $n(r)$ außer natürlich von r nur von g, aber nicht von der besonderen Gestalt und Lage von $\mathfrak{G}$ innerhalb des von Kugeln erfüllten Raumes abhängt. Der Quotient

$$\frac{n(r)}{g} = N(r)$$

[1]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **77**, 281—286, 1932; zitiert als GS. — [2]) G. Tammann u. W. Crone, ZS. f. anorg. Chem. **187**, 289—312, 1930; zitiert als TC.

ist dann auch von g unabhängig und heißt die *relative Häufigkeit* der Kugeln, deren Radien zwischen r und $r + \mathrm{d}r$ liegen, oder kurz die *Verteilungsfunktion* der Kugeln im Raume[1]).

Wir denken uns nun in diesem von den Kugeln erfüllten Raume einen zylindrischen Bereich mit genügend großem Querschnitt q abgegrenzt und schneiden alle Kugeln, deren Mittelpunkte in diesem Bereiche liegen, mit einer auf die Erzeugenden dieses Zylinders senkrechten Ebene σ. Es sei ϱ der Radius des Schnittkreises einer Kugel mit dieser Ebene σ und $v(\varrho)$ die Verteilungsfunktion jener Schnittkreise, so daß also $q \cdot v(\varrho) \cdot \Delta\varrho$ die Anzahl der Schnittkreise ist, deren Radien zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegen. Es ist klar, daß wegen der regellosen Verteilung der Kugeln im Raume $v(\varrho)$ weder von der Wahl des Zylinders, noch von der Wahl der Ebene σ abhängen darf.

Die Aufgabe, deren Lösung in den folgenden Zeilen versucht werden soll, kann nun folgendermaßen formuliert werden: Welche Beziehung besteht zwischen der durch Beobachtung feststellbaren Verteilungsfunktion $v(\varrho)$ der Schnittkreise in einer Ebene σ und der Verteilungsfunktion $N(r)$ der Kugeln im Raume?

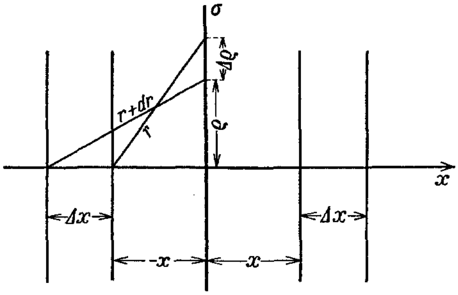

Fig. 1.

Es sei Δx die Dicke jener beiden zur Ebene σ parallelen und bezüglich σ symmetrischen Schichten, in denen sich die Mittelpunkte jener Kugeln befinden, deren Radien zwischen r und $r + \mathrm{d}r$ liegen und die σ nach Kreisen schneiden, deren Radien zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegen. Aus der Fig. 1 folgt sofort, daß

$$\Delta x = \sqrt{(r + \mathrm{d}r)^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2}.$$

Für die Anzahl der in Frage stehenden Kugeln erhält man also

$$2q \cdot \Delta x \cdot N(r) \cdot \mathrm{d}r = 2q \cdot N(r) \cdot \left[\sqrt{(r + \mathrm{d}r)^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2}\right] \mathrm{d}r.$$

[1]) Durch die in TC., S. 290 ausgesprochene Behauptung, die Abstände der Kugelmittelpunkte von einer schneidenden Ebene folgen dem Gaußschen Gesetz, wird jedoch die früher geforderte Regellosigkeit wieder teilweise aufgehoben.

Die Anzahl $q \cdot v(\varrho) \cdot \Delta\varrho$ der Schnittkreise, deren Radien zwischen ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegen, ergibt sich nun durch Summation nach r von $r = \varrho$ bis $r = r_m$, wenn r_m den größten Kugelradius bedeutet:

$$q \cdot v(\varrho) \cdot \Delta\varrho = 2q \sum_{r=\varrho}^{r=r_m} N(r) \cdot \Delta x \cdot \mathrm{d}r$$

$$= 2q \cdot \int_{\varrho}^{r_m} N(r) \cdot \left[\sqrt{(r+\mathrm{d}r)^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho = \Delta\varrho)^2}\right] \mathrm{d}r,$$

oder da $\mathrm{d}r$ neben r vernachlässigt und

$$\sqrt{r^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \Delta\varrho)^2} = \frac{\varrho \cdot \Delta\varrho}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}}$$

gesetzt werden kann, nach Unterdrückung des Faktors $q \cdot \Delta\varrho$:

$$v(\varrho) = 2\varrho \int_{\varrho}^{r_m} \frac{N(r)\,\mathrm{d}r}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}}. \tag{1}$$

Um den Vergleich mit den in TC. gegebenen Kurven direkt ausführen zu können, müssen wir als Merkmal der Schnittkreise an Stelle des Radius ϱ ihren Flächeninhalt f einführen. Die entsprechende Verteilungsfunktion $V(f)$ läßt sich sofort aus (1) gewinnen, wenn man beachtet, daß wegen $f = \pi\varrho^2$ der folgende Zusammenhang zwischen V und v besteht:

$$v(\varrho) = 2\pi\varrho \cdot V(f).$$

Es ergibt sich somit aus (1):

$$V(f) = \frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{f/\pi}}^{\sqrt{f_m/\pi}} \frac{N(r)\,\mathrm{d}r}{\sqrt{r^2 - \frac{f}{\pi}}}, \tag{2}$$

wobei $f_m = \pi r_m^2$ den größten Inhalt eines Schnittes bedeutet.

Aus dieser Darstellung lassen sich sofort einige allgemeine Eigenschaften der Funktion $V(f)$ ablesen. Wenn nämlich $N(r)$ beschränkt ist, dann hat man offenbar $V(f_m) = 0$. Wenn außerdem $N(r)$ für $r = 0$ von angebbarer Ordnung verschwindet, dann existiert das Integral auch für $f = 0$, und man sieht daraus, daß $V(0)$ einen endlichen Wert haben muß. Diese Voraussetzungen sind für die von v. Göler und Sachs gefundene Verteilungsfunktion[1]) erfüllt, die bei kurgelförmigen Kristallen die folgende Form hat:

$$N(r) = \frac{\pi^4}{192\, r_m^4} \,\mathfrak{Cof}\, \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{r}{r_m}\right) \cos \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{r}{r_m}\right).$$

Da sich für diesen Ausdruck von $N(r)$ das Integral in (2) nicht in geschlossener Form durch bekannte Funktionen darstellen läßt, wurde es für $f = 0, \varkappa f_m$ ($\varkappa = 0, 1, 2, \ldots 10$) numerisch ausgewertet und so die folgenden Werte für $V(0, \varkappa f_m)$ gefunden.

f/f_m	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$a \cdot V(0, \varkappa f_m)$ . . .	2,40	1,64	1,38	1,19	1,03	0,88	0,74	0,61	0,48	0,33	0,00

Dabei ist $a = 192\, r_m^4/\pi^3$. Noch deutlicher als diese Tabelle zeigt die nachstehende graphische Darstellung die Abweichung dieser theoretischen Verteilungsfunktion von den von Tammann und Crone bei Aluminium und Cadmium beobachteten Verteilungsfunktionen[2]). Statt der beiden in TC. angegebenen Kurven ist in der Fig. 2 nur eine aus ihnen abgeleitete „mittlere" Kurve neben der voll ausgezogenen theoretischen Kurve strichliert so eingezeichnet, daß beide die gleiche Fläche begrenzen. Da nicht gut angenommen werden kann, daß beinahe alle kleinen Schnittflächen der Beobachtung entgangen sein sollten, so läßt sich der in Erscheinung getretene krasse Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung nur durch eine Abänderung der Grundannahmen oder eine etwas weniger summarische theoretische Entwicklung oder beides zugleich beheben.

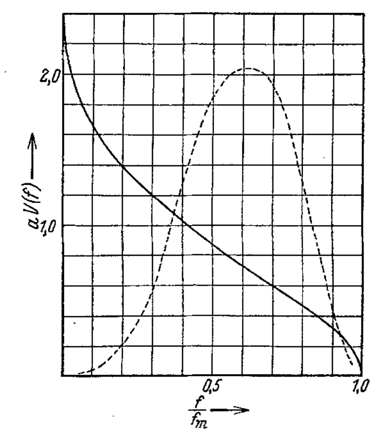

Fig. 2.

Zusammenfassung. Unter der Annahme kugelförmiger Kristalle wird der von v. Göler und Sachs bereits angedeutete Widerspruch ihrer auf den Tammannschen Annahmen beruhenden Theorie der Kristallisation mit den von Tammann und Crone gemachten Beobachtungen streng nachgewiesen.

[1]) GS., S. 283, Gleichung (10). — [2]) TC., S. 292.

Zusatz. Die Überlegungen, die schließlich die Gleichungen (1) bzw. (2) geliefert haben, sind besonders einfach, wenn man annimmt, daß die Kugeln alle denselben Radius r haben. Bedeutet nämlich c die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Kugeln, dann hat man mit denselben Bezeichnungen wie oben offenbar:

$$2\,c \cdot \varDelta x = v(\varrho) \cdot \varDelta \varrho.$$

Da wieder

$$\varDelta x = \sqrt{r^2 - \varrho^2} - \sqrt{r^2 - (\varrho + \varDelta \varrho)^2} = \frac{\varrho \cdot \varDelta \varrho}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}},$$

so wird:

$$v(\varrho) = \frac{2\,c\,\varrho}{\sqrt{r^2 - \varrho^2}}; \quad 0 \leqq \varrho \leqq r.$$

Entsprechend wie früher erhält man daraus wieder:

$$V(f) = \frac{c}{\pi \sqrt{r^2 - \frac{f}{\pi}}}.$$