

SITZUNG VOM 20. FEBRUAR 1926.

Orthotropie und im besonderen Thermotropie als Problem der orientierten Kristallisation.

Von

Friedrich Rinne in Leipzig.

Im folgenden seien einige allgemeine Vermerke und besondere Erfahrungen über gerichtete Kristallisationen dargeboten, wobei im Anklang an die in den biologischen Wissenschaften üblichen Bezeichnungen für gesetzmäßige Orientierungen des Wachstums unter dem Einfluß äußerer Kräfte (vgl. Geotropie, Heliotropie, Thermotropie, Chemotropie) von Kristall-Thermotropie als Unterabteilung des zusammenfassenden Ausdruckes Orthotropie die Rede sein soll¹⁾.

1. Unter dem Ausdruck Thermotropie ist demnach die regelmäßige Anordnung von feinbaulichen Teilen unter dem Einfluß von Wärmeströmungen zu verstehen. Es handelt sich bei diesem Begriff der Wärmeströmung, wie bekannt, nicht um einen Transport von Massenteilchen, was bei den Konvektionsströmungen in Flüssigkeiten und Schmelzen der Fall ist, sondern um die Fortpflanzung von Bewegungsimpulsen, also von Energie. Ist der Wärmegrad ein Ausdruck für das Maß der Teilchenbewegung um einen Mittelort, so bedeutet Wärmeleitung die örtlich fortschreitende Verstärkung solcher Bewegungen. Bei amorphen Stoffen geschieht das bekanntermaßen rund um den Ausgangspunkt gleichmäßig, bei geordneten Systemen in richtungsverschiedener Art mit Ausnahme der gleichfalls thermoisotropen regulären Kristalle.

Die Verschiebung der isothermalen Frontfläche kann natürlich auch bei amorphen Stoffen in ebener Form bei einseitiger Richtung erfolgen, sofern z. B. dafür gesorgt wird, daß eine gleichmäßig ebenflächige Abkühlung von oben nach unten oder umgekehrt erfolgt.

1) In neuerer Zeit werden in der Physiologie auch die Bezeichnungen Geotaxie usw. gebraucht.

Bei dem bedeutsamen Verfahren von F. Stöber¹⁾ zur Erzeugung großer Einkristalle, etwa von Natriumsalpeter, wird zu dem Zwecke der in einer Tiegelschale ruhenden, zwischen einer oberen Erhitzungs- und einer unteren Abkühlungsvorrichtung befindlichen Schmelze so gleichmäßig Wärme entzogen, daß die isotherme Fläche unter Wahrung horizontaler Lage durch die ganze Schmelzmasse nach oben wandert. Es entsteht dann ein einziger, dem Schalenboden in seiner Form angepaßter Kristall von Natriumsalpeter, dessen c-Achse in Richtung des Wärmestromes verläuft. F. Stöber machte des weiteren auf den Vorgang der Eisbildung auf Teichen aufmerksam, wo es nach seiner Ansicht wiederum die richtende Wirkung des Wärmestromes auf die Flüssigkeitsmoleküle ist, welche größere Eismassen als Einkristalle mit ihrer Achse c senkrecht zur Wasseroberfläche wachsen läßt..

Wenn nun auch die in Rede stehende Erklärung erst noch ein Problem der feinbaulichen Kinematik von Schmelzflüssen vorstellt, so ist sie doch eine Anregung, andere Erscheinungen zum Vergleich heranzuziehen und die Beobachtungen über die Kristallisation von Schmelzen und Lösungen in der in Rede stehenden Hinsicht zu mehren.

In ersterer Hinsicht ist es wohl von Interesse, darauf zu verweisen, daß bereits im eigenen stofflichen Felde der Feinbauteile flüssiger Materialien eine Parallelisierung von Molekeln nach einer Baurichtung bei den sog. flüssigen Kristallen angenommen werden kann. Alle Eigenschaften dieser Gebilde lassen sich unter diesem einfachsten Gesichtspunkte erklären, so daß der Name flüssige Kristalle für sie mehr als nötig besagt, wenigstens sofern man unter Kristall ein Gebilde mit dreidimensional periodischer Ordnung seiner Teile, also ein Raumgittersystem versteht. Es handelt sich bei den „flüssigen Kristallen“ wohl um den Kristallen nahestehende feinbauliche Aggregationen, also um Parakristalle (Fastkristalle). Weiterhin verdient hier hervorgehoben zu werden, daß manche Forscher eine molekulare Parallelisierung der dünnen Häutchen von flüssigen Fettsäuren auf Wasser, und zwar eine orthogonale Stellung der gestreckten Molekeln zur Oberfläche des letzteren annehmen.

Durch Einwirkung von außen her wird ein parakristallines Gefüge von Molekeln im Kerr-Effekt, also im elektrischen Felde, erreicht. Dabei ist wahrscheinlich die Bauart der Substanzen und sicher der Wärmegrad wesentlich für das Verhältnis der Zahlen

1) F. Stöber, Künstliche Darstellung großer, fehlerfreier Kristalle. Zeitschr. f. Kristallogr. 61, 299.

parallelisierter und noch wirt zueinander lagernder Teilchen. Höhere Temperatur steht der Parallelisierung entgegen, ein niedriger Wärme-grad begünstigt sie, im übrigen wohl auch, wie bei den Festkristallen, eine längliche Molekelform.

Daß ein richtender Einfluß noch auf fertig gebildete Kristalle ausgeübt werden kann, und zwar nicht nur zufolge der fluidal ordnenden Konvektionsströme, sondern auch mittels strömender Energien elektrischer und magnetischer Art ist bekannt. Auch darf hier auf die richtende Kraft fester Teilchen im Akte der Sammelkristallisation und auf die gesetzmäßigen Verwachsungen verschiedenartiger Kristalle hingewiesen werden. Ob die lebendige Kraft einer Wärme-strömung eine Orientierung fertiger Kristalle bewirken kann, entzieht sich noch der Entscheidung.

Somit sind also die so sehr häufigen Umstände der Kristall-orientierungen in wechselnder, etwa parallelstrahliger, bündeliger, oder radialer Art und die Beziehungen der Kristallentwicklung zur Unterlage hinsichtlich der Erklärungsmöglichkeiten noch verwickelt¹⁾ u. ²⁾.

2. Im folgenden möchte ich mir gestatten, auf ein neues, nach meiner Meinung (wie die Stöberkristalle) zur Thermotaxie gehörendes Beispiel hinzuweisen.

Es handelt sich um das Schmelzerzeugnis des Magnesits. Der ent-standene Periklas (MgO) lag mir in Proben vor, die ich den Herren W. v. Oswald und J. Bronn³⁾ in Hannover verdanke. Man erkennt mit bloßem Auge an den unteren Teilen der aus dem Schmelzfluß er-starteten plattigen Massen oft mit bloßem Auge ein parallelstrahliges oder bündeliges Gefüge mit einer Strahlrichtung ungefähr oder genau senkrecht zur Abkühlungsfläche. Wo die Periklaskristalle besonders

1) R. Gross und H. Möller, Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Zeitschr. f. Phys. 19, 375, 1923.

2) Orthotrope Kristallisationen sind bei Metallen sehr verbreitet. Man erkennt z. B. bei Erstarrungen von Flußeisen, Aluminium u. a. m. oft ein Gefüge aus Kristallstrahlen, die parallel oder bündelig, ungefähr senkrecht zu den Wänden der Gußform stehen. Die gelegentlich hierfür in neuerer Zeit benutzte Bezeichnung Transkristallisation ist zu vermeiden. Denn mit diesem von dem Physiker E. Hagenbach-Bischoff angewandten Namen ist das Einformen (die Sammelkristallisation) des Gletschereises bezeichnet, ein Vorgang, bei dem nach Hagenbach die Substanz der kleinen Kristalle über die Grenze zu großen hinweg „überkristallisiert“ („ce qui fait passer les molécules des petits cristaux dans les plus grands“). Ähnliche orthotaxe Gefüge sieht man z. B. auch bei Kunstseis.

3) J. Bronn, Gegenstände aus geschmolzenem Magnesit. Chemiker-Zeitung 1925, Nr. 151.

groß (etwa 1 mm breit und 2—5 mm lang) entwickelt sind, zeigen sich ihre Spaltflächen nach dem Würfel in der Weise, daß sie im Winkelbereich kleiner Drehungen um ihre erwähnte Längsrichtung aufglänzen. Es weist das auf eine Orientierung der Spaltflächen mehr oder minder genau senkrecht zur Abkühlungsfläche hin. Im mikroskopischen Schliffbilde findet man zudem, angeschlossen an die Abkühlungsfläche, Periklaszonen mit scharfen orthogonalen Spaltrissen, die durch ihren Verlauf parallel und senkrecht zum Präparatrande erweisen, daß hier eine Achse *a* in Richtung des Wärmestromes steht. Indes kommt es vor, daß in einer solchen im allgemeinen gut orientierten Zone doch wieder Kristalle unregelmäßiger Stellung eingelagert sind. Weiter ab von der abkühlenden Fläche machen sich Turbulenzerscheinungen geltend. Der Hypoparallelismus verliert sich. Beiläufig vermerkt sei noch das hier ausgeprägte skelettförmige Wachstum mit stark verrundeten Konturen der in Rede stehenden Periklasmassen.

Die Berechtigung für eine kurze Anführung des in Rede stehenden Falles erscheint mir besonders darin zu liegen, daß hier eine Ausrichtung an einem Material statt hatte, das im festen Zustande keine bevorzugte Richtung der Wärmeleitung besitzt; die Wärmeleitungsfläche ist beim Periklas, als regulär kristallisierendem Stoff, eine Kugel. Somit erscheint mir hier die Wirksamkeit einer Richtkraft auf die Molekeln der MgO-Schmelze wahrscheinlich gemacht zu sein.