

Taylor for provision of facilities and for their interest in the progress of this work. I have to thank the Department of Scientific and Industrial Research for financial support.

References

- BLACK, P. J. (1955). *Phil. Mag.* (7), **46**, 155.
 BOWN, M. G. (1955). Ph.D. Dissertation, University of Cambridge.
 BRADLEY, A. J. & LIPSON, H. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **167**, 421.

- BRADLEY, A. J. & TAYLOR, A. (1937). *Phil. Mag.* (7), **23**, 1049.
 JOEL, N., VERA, R. & GARAYOCHEA, I. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 465.
 KÖSTER, W. & MOELLER, K. (1941). *Z. Metallk.* **33**, 278.
 KÖSTER, W., ZWICKER, U. & MOELLER, K. (1948). *Z. Metallk.* **39**, 225.
 LIPSON, H. & TAYLOR, A. (1939). *Proc. Roy. Soc. A*, **173**, 232.
 RAYNOR, G. V. (1944). *J. Inst. Met.* **70**, 531.

Acta Cryst. (1956). **9**, 74

Kristallgittermodelle infolge von elektrischer Aufladung bei Kristallisation

VON BRIGITTE KRAUSE UND M. RENNINGER

Kristallographisches Institut der Universität, Marburg-Lahn, Deutschland

(Eingegangen am 25. April 1955)

Small crystals of pentaerythritol crystallizing from aqueous solution and floating on the surface, if of uniform size, are found forming a regular hexagonal array. This is shown to be caused by the interaction of the capillary attraction and the electrostatic repulsion of negative charges on the growing crystals. The sign of the charge reverses if the crystals, after a period of growth, dissolve again. The potentials to which the crystals are charged can reach several hundred volts and are proportional to the length of the crystal edges. Details of the arrangement can be explained quantitatively by a relation between the edge-lengths of two interacting crystals and their distance. It is surmised, but could not be proved, that the interaction is due to unipolar charges 'frozen in' all over the volume rather than to a double layer located at the surface of the crystals. The possible relation of the effect to Ribeiro's thermo-dielectric effect is pointed out.

1. Allgemeine Beobachtungen

Nachfolgend wird berichtet über Bemühungen um Aufklärung einer vor einigen Jahren bei Kristallisationsversuchen mit Pentaerythrit gemachten Beobachtung: Die an der Oberfläche einer warmgesättigten wässrigen Pentaerythrit-Lösung nach Kristallisationsbeginn (durch Abkühlung) schwimmenden Kristallkeime ordnen sich, sofern sie einheitliche Grösse haben, regelmässig an zu einer Art von zweidimensionalem Gitter, einer hexagonalen 'dichtesten Kreispackung' ähnlich derjenigen der Seifenbläschen im Bragg-Nye'schen Modell (1947a, b).

Fig. 1 zeigt die Erscheinung in zwei Mikroaufnahmen.* Man erkennt, dass die hexagonale Symmetrie sich nur auf die Anordnung der Kriställchen, nicht aber auf deren Form erstreckt. Der Querschnitt der

* Die Mikroaufnahmen wurden hergestellt mit Hilfe einer von der Firma Ernst Leitz Wetzlar (Herrn W. Freund) freundlichst zur Verfügung gestellten mikrophotographischen Einrichtung geringster Vergrösserung (3-fach auf Kleinbildformat), bestehend aus einem Mikroskop-Stativ älterer Bauart, das die Verwendung des heute nicht mehr gefertigten Objektivs Nr. 0 ermöglicht, dazu einem Photoaufsatz mit Leica. Der kleine Abbildungsstab entsprach dem Wunsch nach einem möglichst grossen Bildfeld bei noch ausreichend guter Erkennbarkeit der einzelnen Kristallformen.

Kristalle ist nämlich quadratisch entsprechend der tetragonalen Struktur von Pentaerythrit. Sie schwimmen mit vertikaler c -Achse und bilden quadratische Bipyramiden (Fig. 2(a)) mit (101)-Flächen der raumzentrierten tetragonalen Zelle (und damit Oktaederflächen der pseudokubisch flächenzentrierten Zelle) gegen das Lösungsinere und (10 \bar{l})-Flächen gegen den Luftraum. Dabei ist $l \gg 1$. Manchmal wachsen die Kristalle säulenförmig weiter ins Lösungsinere und erscheinen dann wie aus parallelverwachsenen Einzelkristallen aufgebaut (Fig. 2(b)). Ihre Projektion auf die Lösungsoberfläche jedenfalls hat immer nahezu quadratische Form, und die Kanten dieser Quadrate bilden regellos verteilte Winkel mit den drei hexagonalen Hauptrichtungen der Anordnung.

Diese Beziehungen gelten nur so lange, als der Abstand zwischen Nachbarkristallen ein Mehrfaches der Kristallgrösse beträgt. Bei Kleinerwerden des Verhältnisses zwischen beiden tendieren die Kristalle zu Parallelstellung ihrer Kanten (Fig. 1(c)). Dadurch wird eine der drei vorher gleichberechtigten Richtungen ausgezeichnet und die hexagonale Symmetrie der Anordnung in eine rhombische übergeführt. Die Grenze zwischen beiden Gitter-Arten liegt bei einem Verhältnis Abstand/Grösse von etwa 3-4.

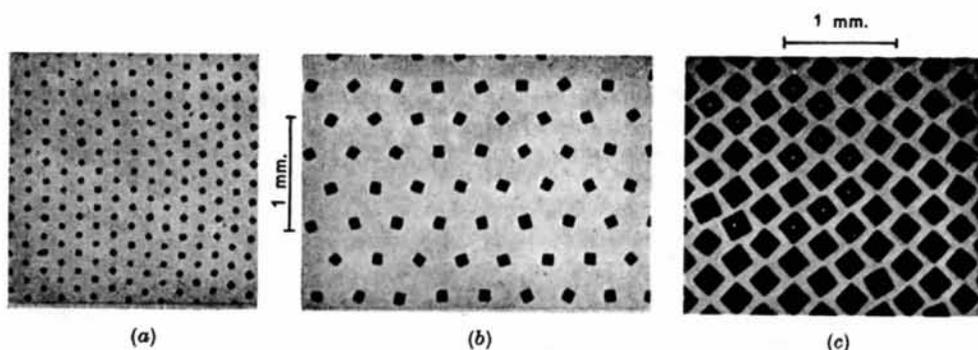


Fig. 1. (a), (b) Hexagonales Flächengitter aus schwimmenden Pentaerythritkristallen. (c) Parallel-Orientierung der Kristallkanten bei Grösserwerden des Verhältnisses Kantenlänge/Abstand.

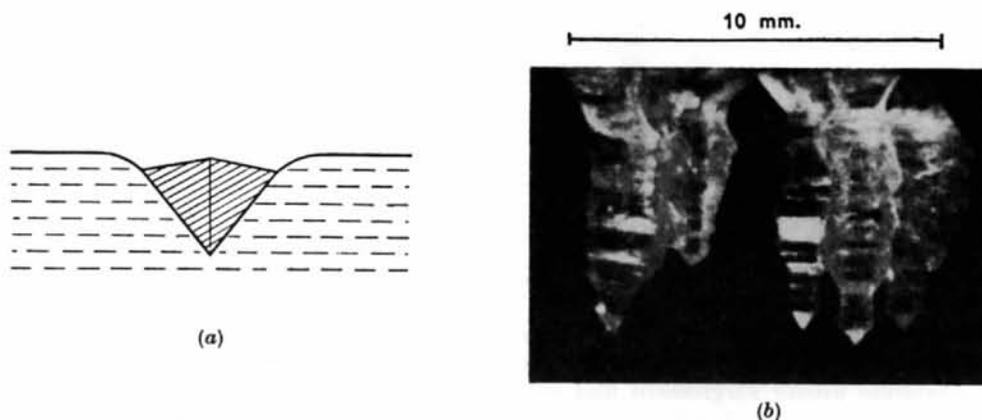


Fig. 2. Form der schwimmenden Kristalle (Blickrichtung parallel Lösungsoberfläche). (a) Normale Form junger Kristallkeime. (b) Weiterwachsen älterer Kristalle in vertikaler Richtung.

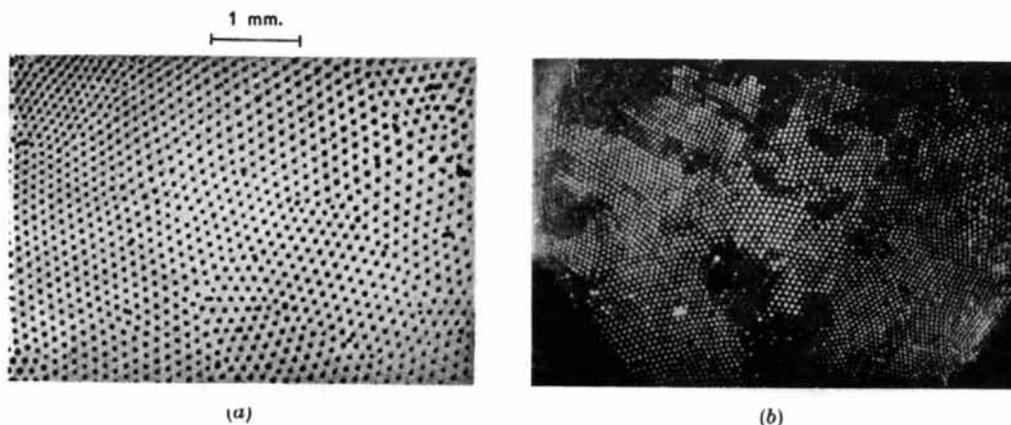


Fig. 3. 'Polykristallines' Gitter. (a) 'Korngrenzen', 'Baufehler'. (b) 'Metallmikroskopisches Ätz-Bild'.

Oft finden sich in einer Lösung mehrere kleine, bis zu einigen hundert Kristallen umfassende regelmässige Bereiche die 'korngrenzenartig' aneinanderstossen, so dass geradezu der Eindruck einer angeätzten polykristallinen Metallfläche entsteht (Fig. 3). Man kann stets eine zeitliche Veränderung der 'Korngrenzen' verfolgen, die ähnlich wie bei den Bragg-Nye'schen Seifenblasen die Beobachtung von 'Rekristallisations-

vorgängen' erlaubt. Auch die Entstehung und das Wandern von 'Versetzungen' sind oft gut zu beobachten.

Die zeitliche Veränderung der Gitter ist trotz des dauernden Weiterwachsens der Kristalle klein. Die regelmässige Anordnung bleibt über Zeiträume von Minuten, oft auch Stunden erhalten, meist bis die Kristalle die ganze Flüssigkeitsoberfläche bedecken

und schliesslich zusammenwachsen. Hört jedoch das Kristallwachstum durch Erreichen des Sättigungsgleichgewichts vorher auf, dann löst sich mit der Zeit (ebenfalls innerhalb von Minuten bis Stunden) auch das Gitter auf: Die Kristalle verlieren ihre abstossende Wirkung und rücken entweder allmählich zusammen, oder schiessen einzeln plötzlich beschleunigt auf ihre Nachbarn zu, kleben vorzugsweise an den Ecken zusammen und bilden dann Kondensationskerne für immer neue Anlagerungen (Fig. 4).

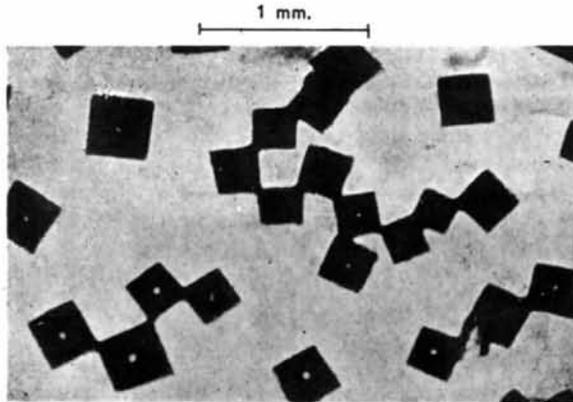


Fig. 4. Aneinanderlagerung nach Aufhören der Abstoss-Kräfte.

Ein weiterer überraschender Befund war der, dass bereits unregelmässig zusammengelagerte Kristalle mitunter ihre Abstände wieder vergrössern und sich erneut zu Gittern anordnen, wenn durch Temperaturerhöhung die Wiederauflösung der Kristalle eingeleitet wird.

Niemals ist es gelungen, Gitter künstlich dadurch zu erzeugen, dass Stunden oder Tage alte Kristalle einheitlicher Grösse auf die Oberfläche einer frischen (unter- oder übersättigten) Lösung gesetzt wurden. Solche Kristalle zeigten keinerlei abstossende Kraft und lagerten sich sofort aneinander.

Andererseits ist es möglich, die Gitter in den verschiedensten Dimensionen zu erhalten, mit 'Gitterkonstanten' der Grössenordnung von Zentimetern (in grösseren Gefässen) bis herunter zu Zehntelmillimetern (in kleinen Tropfen auf Objektträgern).

2. Versuche zur elektrostatischen Natur der Abstossungskräfte

Die beobachtete Gitterbildung zeigt das Vorhandensein von stabilen Gleichgewichts-Abständen zwischen den wachsenden (bzw. sich auflösenden) Kristallen. Für das Zustandekommen solcher ist es notwendig, dass sich der zwischen kleinen schwimmenden Körpern bestehenden Kapillar-Anziehung eine abstossende Kraft überlagert, die rascher mit steigendem Abstand abnimmt als jene und so für einen bestimmten Abstand ein Energieminimum erzeugt. Die Vermutung lag nahe, dass diese unbekannt abtossende Kraft elektrostatischer Natur ist. Sie bestätigte sich beim

Anlegen eines äusseren elektrischen Feldes über der Lösungs-Oberfläche: Die Kristalle werden dann von der Kathode abgestossen, von der Anode angezogen (Fig. 5), erweisen sich sonach als negativ aufgeladen.

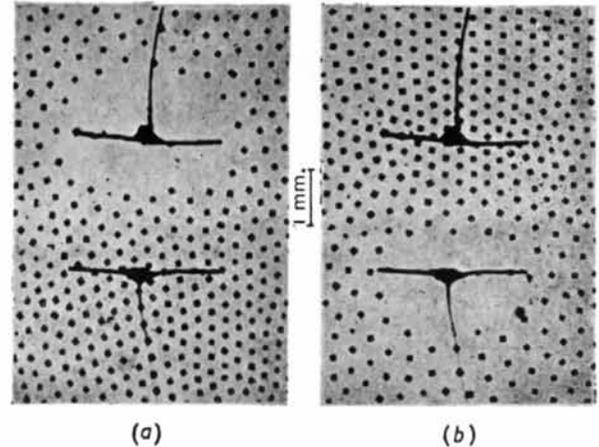


Fig. 5. Wirkung äusserer elektrischer Felder auf wachsende Kristalle. Kathode: (a) oben, (b) unten. Spannung ~ 2000 V.

Dies gilt für Gitter aus *wachsenden* Kristallen; bei sich *auflösenden* Kristallen dagegen kehrt sich das Ladungsvorzeichen um. Da die Lösung selbst leitend ist, besteht das elektrische Feld nur im Luftraum. (Das Potential der Lösung ist bei den Aufnahmen der Fig. 5 undefiniert, liegt aber *zwischen* demjenige der Kathode und dem der Anode. Je nach seiner absoluten Lage wird die *Abstossung* der Kristalle von der Kathode oder die *Anziehung* durch die Anode deutlicher.)

Eine andere Möglichkeit der Beobachtung besteht darin, eine mit der Lösung leitend verbundene, d.h. auf deren Potential befindliche Elektrode (Nadel) der Oberfläche zu nähern. Die Kriställchen werden dann, da gegenüber der Lösung negativ, von der Nadel angezogen und versuchen, sich genau mit ihrem Mittelpunkt unter sie zu stellen. Bringt man nun zwischen Nadel und Lösung eine veränderliche Spannung, die die Nadel gegenüber der Lösung negativ auflädt, so geht bei bestimmter Grösse dieser Spannung die Anziehung in Abstossung über. Messung dieser 'Umschlagspannung' an einer Lösung mit Kristallen einheitlicher Grösse (der Art von Fig. 9) erweist sie als ungefähr proportional mit der Kristall-Kantenlänge und von der Grössenordnung 10^2 Volt für Kristalle von Millimetergrösse (Fig. 6).

Das 'Umschlagpotential' muss einer einfachen Überlegung zufolge *zwischen* dem der Lösung und dem des entsprechenden Kristalls liegen. Es müssen nämlich, damit Gleichgewicht zwischen Anziehung und Abstossung herrscht, Feldlinien von der Nadel sowohl zum Kristall als auch zur Lösung verlaufen. Man wird keinen allzu grossen Fehler begehen, wenn man das Potential der Kristalle etwa gleich dem doppelten Umschlagpotential setzt. Seine Proportionalität mit der Kristall-Kantenlänge führt zur Vermutung, dass

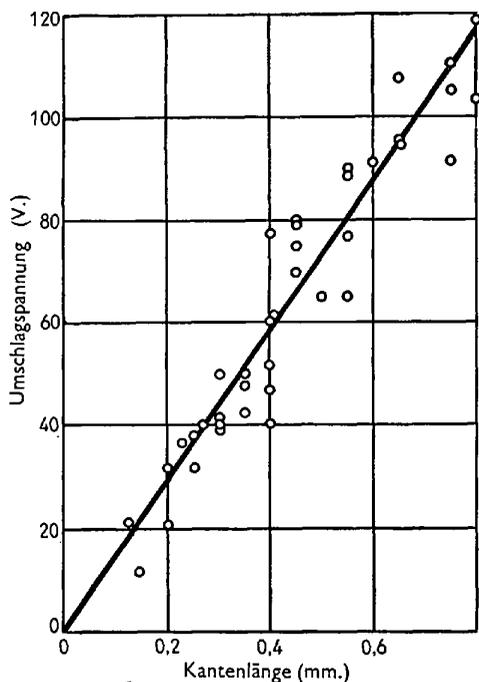


Fig. 6. 'Umschlagspannung' und Kristallgröße.

die Ladung der Kristalle proportional der dritten Potenz der Kantenlänge, also dem Kristall-Volumen zunimmt. (Zur Erzeugung eines Grössen-unabhängigen Potentials, nämlich einer Grössen-unabhängigen Dichte der aus jedem Kristall austretenden Feldlinien wäre eine der Kristall-Oberfläche proportionale Ladung erforderlich. Die Zunahme des Potentials mit der Grösse beweist eine entsprechende Zunahme dieser Feldliniendichte, d.h. Ladungszunahme etwa mit der dritten Potenz der Lineardimension.)

Nie ist es leider gelungen, die Aufladung direkt an einem mit einem Elektrometer leitend verbundenen Kristall zu messen. Ursache dafür ist wohl die Tatsache, dass die Kristalle Isolatoren sind, und nur durch flüssigkeitsgefüllte Poren, die natürlich Lösungspotential haben, eine gewisse Leitfähigkeit vortäuschen.

Gewisse qualitative Aufschlüsse über den zeitlichen Verlauf der Aufladung gab dagegen folgende Anordnung: Die Ladungstrennung zwischen Kristallen und Lösung muss eine Potentialveränderung der Lösung mit sich bringen wenn ein Teil der von den Kristallen ausgehenden Feldlinien die geerdete Umgebung erreicht, statt ausschliesslich zwischen den Kristallen und der Lösung (bzw. dem Gefäss) zu verlaufen. Ebenso viele Feldlinien müssen dann von dort zur Lösung verlaufen. Die Lösung muss sich also beim Wachsen der Kristalle genau im selben zeitlichen Verlauf positiv aufladen wie die Kristalle negativ. Dieser Effekt war tatsächlich zu beobachten,

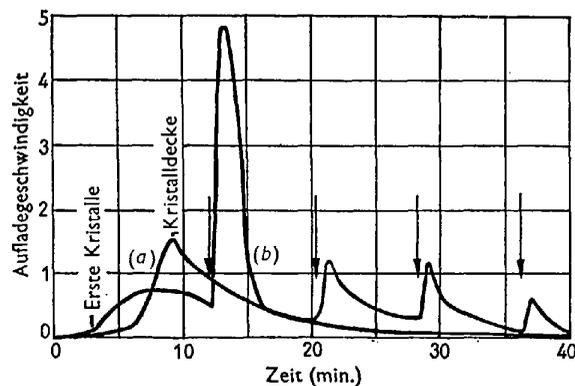


Fig. 7. Zeitlicher Verlauf der Aufladegeschwindigkeit.

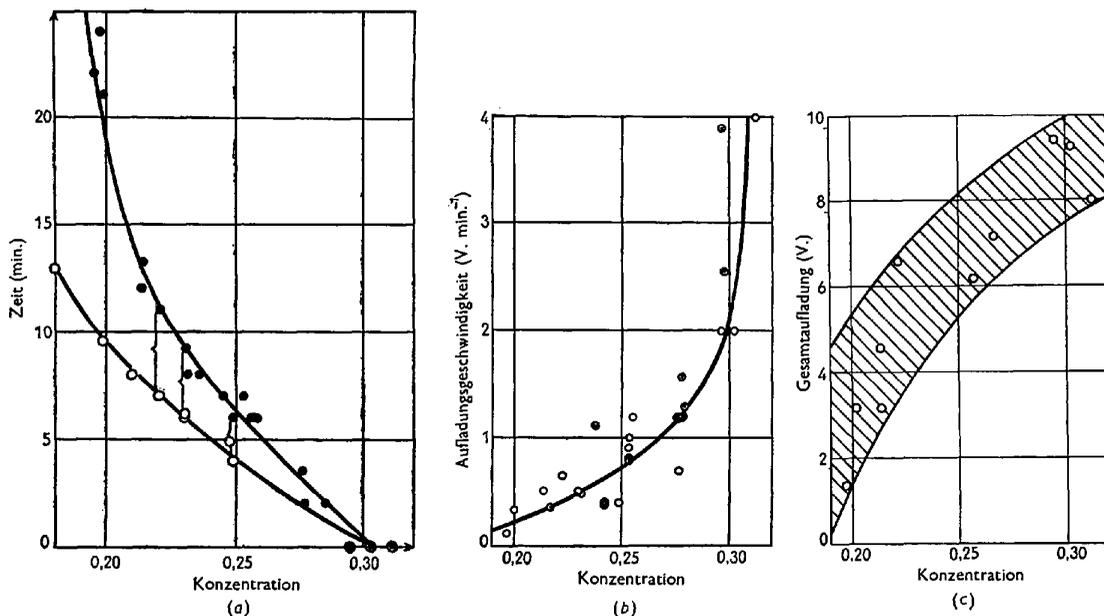


Fig. 8. (a) Kristallisationsbeginn (—○—), Aufladungsbeginn (—●—) und Ausgangskonzentration. (b) Maximale Aufladegeschwindigkeit und Ausgangskonzentration. (c) Gesamtaufladung und Ausgangskonzentration.

wenn die Kristallisation in einem isoliert aufgestellten metallischen Gefäß ausgeführt und dieses mit einem Elektrometer leitend verbunden wurde. Fig. 7 zeigt den charakteristischen zeitlichen Verlauf der Aufladegeschwindigkeit für zwei verschiedene Lösungen gleicher Ausgangskonzentration. Beide Lösungen kühlen sich während der Messung von 100°C . (zu Beginn der Zeitskala) auf Zimmertemperatur ab. Im Fall (a) wird die Kristallisation in keiner Weise willkürlich beeinflusst. Die Aufladung setzt mit der Bildung der ersten Kristalle langsam ein und nimmt dann so lange beschleunigt zu, bis die Kristalle an der Lösungsoberfläche zusammenwachsen. Danach verlangsamt sie sich und geht gegen Null. Im Fall (b) wurde zu den mit Pfeilen bezeichneten Zeitpunkten jeweils die die ganze Oberfläche bedeckende feste Kristallschicht ins Innere des Gefäßes hinuntergeschüttelt. Sofort danach bilden sich jeweils neue Keime, die Aufladegeschwindigkeit nimmt wieder stark zu und erreicht ein neues Maximum, und so fort. Infolge Verlangsamung der Abkühlung wird die Höhe der Maxima sukzessiv kleiner. Wenn die Kurven streng reproduzierbar wären, müsste das Maximum im Fall (a) mit dem ersten von Fall (b) übereinstimmen. Ursache der Verschiedenheit ist wohl vor allem der von Fall zu Fall verschiedene Unterkühlungsgrad, bei dem die Kristallisation einsetzt, ferner die Anzahl der sich dann neu bildenden Kristallkeime. Beides beeinflusst die Kristallisationsgeschwindigkeit in nicht leicht zu übersehender Weise.

Bei einer grösseren Anzahl derartiger Versuche wur-

den die in Fig. 8 dargestellten typischen Abhängigkeiten des Aufladebeginns, der Aufladegeschwindigkeit und der Gesamtaufladung von der Ausgangskonzentration und damit der Sättigungstemperatur ermittelt.

3. Geometrische Beobachtungen; Kristallgrösse-Abstand; Anordnungs-Modifikationen

Falls sich an der Oberfläche Kristalle verschiedener Grösse befinden (Fig. 9), z.B. infolge dauernder Neu-

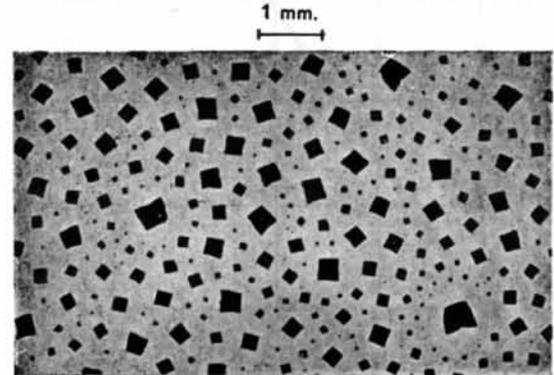


Fig. 9. Beispiel von Anordnung bei uneinheitlicher Kristallgrösse.

bildung von Keimen, ist die Ausbildung eines regelmässigen Gitters natürlich unmöglich. Jedoch zeigen sich dann bemerkenswerte Beziehungen zwischen den

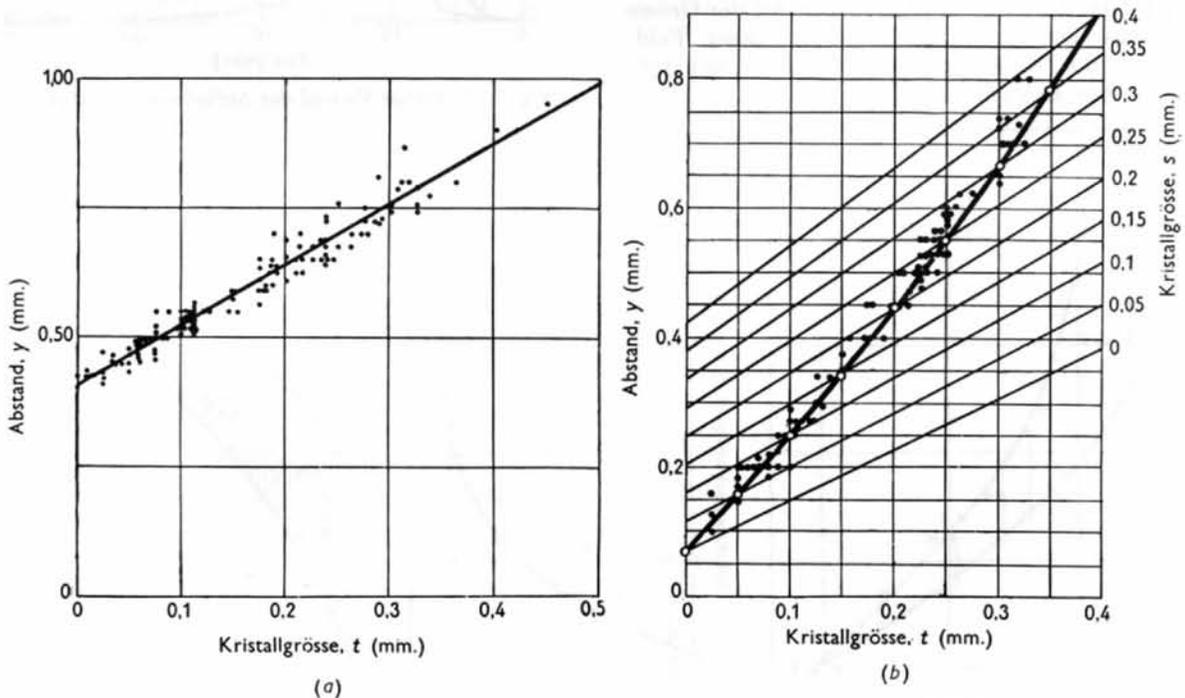


Fig. 10. (a) Gleichgewichtsabstände eines Kristalls fester Grösse s (0,4 mm.) zu Nachbarn verschiedener Grösse t . (b) Gleichgewichtsabstände zwischen je zwei Kristallen gleicher Grösse ($s = t$).

Abständen und den Kantenlängen der Kristalle: Die Entfernung je zweier Nachbarkristalle (von Mitte zu Mitte) wächst bei festgehaltener Grösse s des einen derselben linear mit der Grösse t des andern. Beispiel eines solchen Zusammenhangs zeigt Fig. 10(a) (speziell für $s = 0,4$ mm.), gemessen an Aufnahme der Fig. 9. Für alle Parametergrössen s zusammen erhält man ein Geradenbüschel mit gemeinsamen Schnittpunkt im linken unteren Quadranten. Ein Beispiel gibt Fig. 10(b) ohne Messpunkte für die einzelnen Geraden (die oberste ist diejenige der Fig. 10(a)). Der Ordinatenabschnitt jeder Geraden s stellt den extrapolierten Abstand eines Kristalls der Grösse s zu einem solchen der Grösse Null dar. Misst man die Ordinatenabschnitte als Funktion des Parameters s , so ergibt sich eine Gerade, die natürlich identisch ist mit der untersten Geraden des Büschels, nämlich derjenigen für den Parameterwert Null. Dass alle Geraden, und besonders auch diese letztere einen von Null verschiedenen Ordinatenabschnitt haben, ist eigenartig. Denn es bedeutet, dass auch Kristalle der Grenzgrösse Null noch endliche Gleichgewichtsabstand voneinander haben.

Insgesamt ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den Grössen s und t zweier beliebiger Kristalle und ihrem gegenseitigen Abstand y von der Form

$$y = a + b(s+t) + cst.$$

Im dreidimensionalen s - t - y -Raum ist die durch diese Funktion beschriebene Fläche ein 'hyperbolisches Paraboloid', dessen Mittelpunkt M die Koordinaten $s_M = t_M = -b/c$ und $y_M = a - b^2/c$ hat.

In Bezug auf ein durch diesen Mittelpunkt gelegtes verschobenes Koordinatensystem s' - t' - y' nimmt die Beziehung die Form an:

$$y' = cs't'.$$

Ebenen $y = \text{konst.}$ schneiden die Fläche in gleichseitigen Hyperbeln, mit $s' = 0$ und $t' = 0$ als Asymptoten. Diese Hyperbeln mit Parameter y umfassen jeweils die Gesamtheit aller Grössenpaare s und t von Kristallnachbarn, die denselben Gleichgewichtsabstand y haben. Der Gleichgewichtsabstand $y_{s=t}$ für

jeweils zwei Kristalle gleicher Grösse $s = t$ ist eine Parabel, deren Scheitel im Mittelpunkt der Funktionsfläche liegt, d.h. die Koordinaten s_M , t_M und y_M hat. Projection dieser Parabel in die $(y's')$ und $(y't')$ bzw. (ys) und (yt) Ebene ergibt die Gleichungen

$$y' = cs'^2 = ct'^2$$

bzw.

$$y = a + 2bs + cs^2 = a + 2bt + bt^2.$$

In Fig. 10(b) erscheint die Projection in der (yt) Ebene (mit s als Parameter) als Verbindungslinie aller Punkte $s = t$ (mit $-O-$ bezeichnet). Die Messpunkte in dieser Figur sind gewonnen von Kristallpaaren jeweils gleicher Grösse $s = t$. Ihre gute Lage auf dem aus den Einzelgeraden hergeleiteten Parabelbogen ist eine willkommene Kontrolle der Messgenauigkeit.

Solange den Kristallen für ihre Ausbreitung genügend freie Flüssigkeitsoberfläche zur Verfügung steht, scheint der funktionale Zusammenhang zwischen Abständen und Grösse zeitlich unverändert zu bleiben, so dass es verschiedentlich möglich war, dieselben Zusammenhänge (Geradenbüschel, Parabelbogen) aus zeitlich auseinanderliegenden Aufnahmen vom selben Lösungsansatz, d.h. z.Tl. an denselben, zwischenzeitlich auf das Mehrfache ihres Volumens angewachsenen Kristallexemplaren zu bestätigen.

Nicht dagegen erwiesen sich die Zusammenhänge als identisch dieselben für *verschiedene* Lösungsansätze: Die Koeffizienten a , b und c sind von Fall zu Fall verschieden, d.h. die Gleichgewichtsabstände sind nicht *allein* durch die Grössen bestimmt, sie hängen noch von unbekanntem Zufallsfaktoren ab.

Andererseits hat die festgestellte zeitliche Konstanz einer und derselben Lösung noch eine weitere Folge: eine dauernde Um-Ordnung der Kristalle. Hat nämlich in einem Augenblick jeder Kristall zu seinen Nachbarn die 'richtige' Distanz, so ist kurze Zeit später das Gleichgewicht bereits gestört: Da das Wachstum der Kristalle (in Lineardimension) erfahrungsgemäss ungefähr zeitproportional ist, nimmt der Platzanspruch gemäss den obigen Beziehungen für einen grösseren Kristall rascher zu als für einen kleineren. In Übereinstimmung damit wurde auch beob-

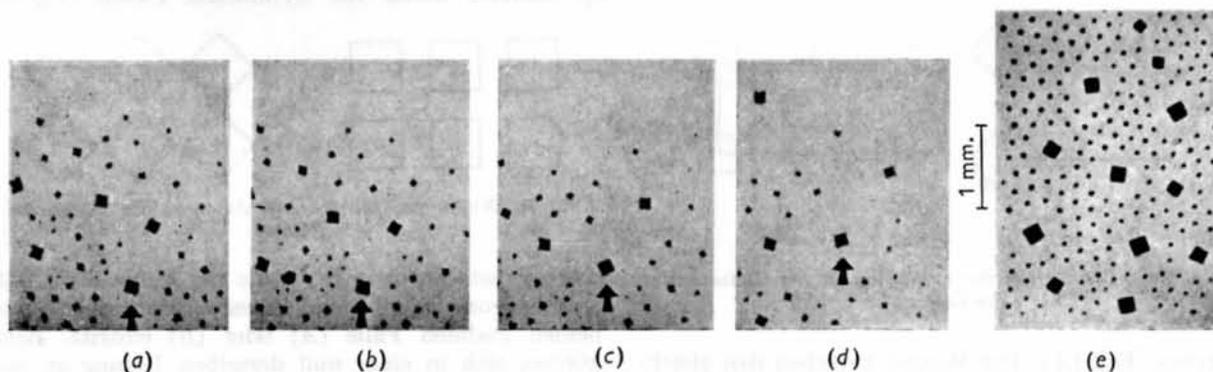


Fig. 11. (a)-(d) Umordnung bei Fortgang des Kristallwachstums. (e) Kreisförmige Höfe um grössere Kristalle.

achtet, dass grössere Kristalle sich durchdrängen durch die Schar der kleineren zum Rand des noch mit Kristallen besetzten Gebiets. Die Aufnahmeserie der Fig. 11(a)–(d) zeigt dies an einem Beispiel.

Steht den Kristallen keine genügend grosse Oberfläche zur freien Ausbreitung zur Verfügung, sondern ist diese durch die Gefässwand beschränkt, so hört auch die zeitliche Konstanz der Abstandsfunktion auf. Ihre Änderung lässt sich etwa so charakterisieren: Die Konstante a (Grenz-Abstand zwischen zwei Kristallen der Grösse Null) bleibt unverändert, während der Mittelpunkt M der Funktionsfläche nach links oder nach oben wandert (oder in einer dazwischenliegenden Richtung). Beide Fälle wurden beobachtet.

Sowohl die Bildung der hexagonalen Gitter als auch die geschilderten Abstand-Grösse-Beziehungen setzen kreissymmetrische Anziehungs- und Abstossungsfelder voraus. Bis in welche Nähe an die Kristalle diese Kreissymmetrie tatsächlich besteht, zeigt Fig. 11(e), wo die grösseren Kristalle nahezu kreisförmige Höfe um sich bilden, in die keines der kleineren sie umgebenden Kriställchen eindringen kann.

Wie bereits in § 1 erwähnt, tritt für Kristalle einheitlicher Grösse, wenn die Kantenlängen den Abständen vergleichbar werden, zunehmend Parallelstellung der Kanten und damit auch Deformation des ursprünglich hexagonalen Gitters ein: Von den drei ursprünglich gleichberechtigten Richtungen wird jetzt eine ausgezeichnet. Die beiden noch gleichwertigen bilden unter sich und mit der dritten nicht mehr Winkel von 60° . Dabei können, wie in Fig. 12 ersichtlich, zwei Fälle

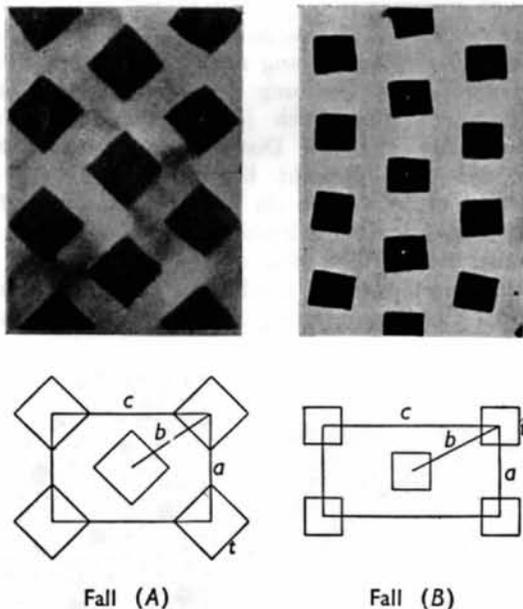


Fig. 12. Zwei Spezialfälle der orthorhombischen Deformation des Gitters.

eintreten: Fall (A): Der Winkel zwischen den gleichwertigen Richtungen wird grösser; Fall (B): Er wird

kleiner als 60° . Die kurze Diagonale a der primitiven, ursprünglich hexagonalen, jetzt nur noch rhombischen Zelle wird in Fall (A) länger, in Fall (B) kürzer als die Zellkante b , während das Achsenverhältnis c/a der zentrierten orthogonalen Zelle, im hexagonalen Fall genau $\sqrt{3}$, in Fall (A) kleiner, in Fall (B) grösser als $\sqrt{3}$ wird. Fall (A) tritt ein, wenn die ausgezeichneten Nachbarn in Richtung einer Kristall-Diagonale, Fall (B), wenn sie in Richtung einer Kristallkante zu liegen kommen. In beiden Fällen handelt es sich um die Symmetriegruppe Cmm , und beide Fälle sind ein Kompromiss zwischen der Möglichkeit gleichen Abstands zwischen den Kristallmitten, also dem hexagonalen Gitter der Flächensymmetrie $C6mm$, und der Möglichkeit gleichen Abstands zwischen den Kristallkanten. Das Verhältnis a/b weicht umso mehr vom Wert 1 ab, je grösser die Kantenlängen t verglichen mit den Abständen b sind, d.h. je kleiner b/t ist

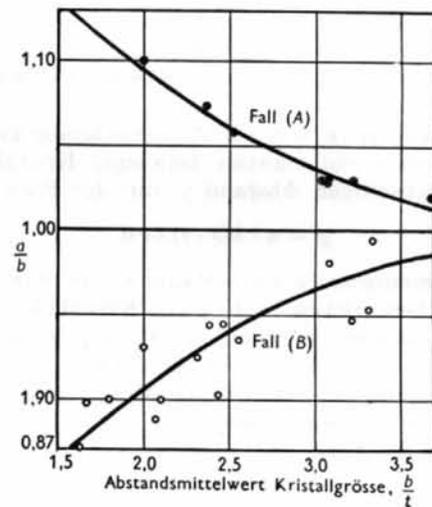


Fig. 13. Deformationsgrad a/b und relative Kristallgrösse b/t .

(Fig. 13). Die rhombische Abweichung beginnt in Erscheinung zu treten für $b/t < 3,5$ bis 4. Bei b/t kleiner als etwa 1,5 hört die Regelmässigkeit der Anordnung allmählich überhaupt auf.

Ein dem tetragonalen Habitus der Kristalle entsprechendes Gitter der Symmetrie $P4mm$ (Fig. 14)

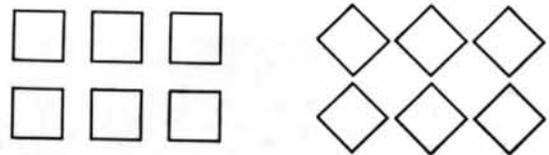


Fig. 14. Nicht beobachtete Anordnungen der Symmetrie $P4mm$.

scheint instabil, denn es wurde nie beobachtet, während es vom Zufall abzuhängen scheint, welcher der beiden stabilen Fälle (A) oder (B) eintritt. Beide können sich in einer und derselben Lösung an verschiedenen Stellen finden.

Eine theoretische Begründung oder wenigstens ein qualitatives Verständnis der geschilderten, bis jetzt rein empirischen geometrischen Gesetzmässigkeiten, vor allem der Abstand-Grösse-Beziehungen, wäre natürlich sehr zu wünschen. Vor allem wäre hierzu wohl eine genauere Kenntnis der Abstandsgesetze für die Kapillar-Anziehung schwimmender Körper erforderlich. Es scheint aber hierüber noch wenig bekannt, und eigene ernsthafte Bemühungen in dieser Richtung waren uns bisher nicht möglich.

4. Zur Frage nach der Ursache der elektrischen Aufladungen

Wie festgestellt, weisen die elektrischen Beobachtungen, vor allem die Tatsache der linearen Zunahme der Kristallpotentiale mit der Lineardimension der Kristalle auf eine beim Wachsen der Kristalle 'einfrierende' unipolare räumlich homogene Aufladung negativen Vorzeichens hin. Es scheint sich sonach um dieselbe Erscheinung der Aufladung bei Kristallisation zu handeln, wie sie von Ribeiro (1945, 1950, 1952), Workmann & Reynolds (1948, 1950), sowie von Alfrey & Gill (1952) bei Kristallisation verschiedener Substanzen, u.a. auch Wasser, beobachtet wurde (von letzteren Forschern sogar für die Gewitter-Elektrizität verantwortlich gemacht), und der Ribeiro den Namen 'Thermo-dielektrischer Effekt' gegeben hat. Wenn auch jene Beobachtungen sich fast durchweg auf Kristallisation aus der Schmelze beziehen, so liegen von Ribeiro auch Beobachtungen bei Kristallisation aus Lösung vor, z.B. an Paraffin gelöst in Toluol.

Die spezielle Erscheinung der gitterförmigen Kristallanordnung scheint allerdings bisher noch nirgendwo beobachtet worden zu sein.

Etwas Schwierigkeit bereitet bei der Vorstellung räumlich homogener Aufladung der Kristalle die Vorzeichenumkehr bei Übergang vom Wachstum in Auflösung. Man kann vielleicht annehmen, dass nach Aufhören des Wachstums die Ladung der Kristalle sich allmählich absättigt etwa durch Anlagerung von positiven Ionen aus dem Luftraum oder durch schwache Oberflächenleitung aus der Lösung, und dass dann nach Beginn der Auflösung die Kristalle durch Abnahme der negativen Ladung nach aussen hin positiv erscheinen.

Gross (1954) gibt einen Deutungsversuch für den Ribeiro-Effekt mit der Annahme einer elektrischen Doppelschicht, die durch eine Differenz in der Durch-

lässigkeit für positive und negative Ladungsträger an der Phasengrenze zustandekommt, also einer 'semipermeablen Wand' für Ladungsträger verschiedenen Vorzeichens. Er kommt dabei zu einer zeitlichen und räumlichen Abnahme der sich in der festen Phase aufbauenden Ladungsdichte mit dem allmählichen Vorrücken der Phasengrenze. Dies stimmt mit unserer Beobachtung der allmählich sich verlangsamenden Aufladungsgeschwindigkeit bei den unter § 2 geschilderten Versuchen überein. Andererseits scheinen aber sowohl die Ribeiro'schen Messungen als auch unsere Feststellung des linearen Anwachsens der Kristall-Potentiale mit den Lineardimensionen dafür zu sprechen, dass die Aufladung massen-proportional verläuft.

Man könnte auch daran denken, eine Deutung des Aufladungseffekts speziell beim Pentaerythrit aus dessen Kristallstruktur zu versuchen. Nach der Strukturaufklärung von Llewellyn, Cox & Goodwin (1937) bildet das Pentaerythrit ein Schichtgitter mit Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen innerhalb der senkrecht zur *c*-Achse ausgebildeten Schichten. Es könnten sich bei der Kristallisation ungesättigte Valenzen an den Kristallrändern ausbilden und die Kristallaufladung verursachen. Da wir jedoch keine Möglichkeit für eine leidlich widerspruchsfreie Erklärung des gesamten Erscheinungskomplexes auf dieser Grundlage sehen, scheint uns vorläufig die Beibehaltung des thermo-dielektrischen Effekts als Deutungs-Grundlage wesentlich einleuchtender.

Literaturverzeichnis

- ALFREY, G. F. & GILL, E. W. B. (1952). *Nature, Lond.* **169**, 203.
 BRAGG, W. L. & NYE, J. F. (1947a). *Proc. Roy. Soc. A.* **190**, 474.
 BRAGG, W. L. & NYE, J. F. (1947b). *Naturwissenschaften*, **34**, 328.
 GROSS, B. (1954). *Phys. Rev.* **94**, 1545.
 LLEWELLYN, F. J., COX, E. G. & GOODWIN, T. H. (1937). *J. Chem. Soc.* S. 883.
 RIBEIRO, J. C. (1945). Thesis Universidad de Brasil.
 RIBEIRO, J. C. (1950). *An. Acad. Brasil. Ciênc.* **22**, 2, 325.
 RIBEIRO, J. C. (1952). *Novas Tecnicas de Pesquisa em Fisica*, S. 23.
 WORKMANN, E. J. & REYNOLDS, S. E. (1948). *Phys. Rev.* **74**, 709.
 WORKMANN, E. J. & REYNOLDS, S. E. (1950). *Phys. Rev.* **78**, 254.