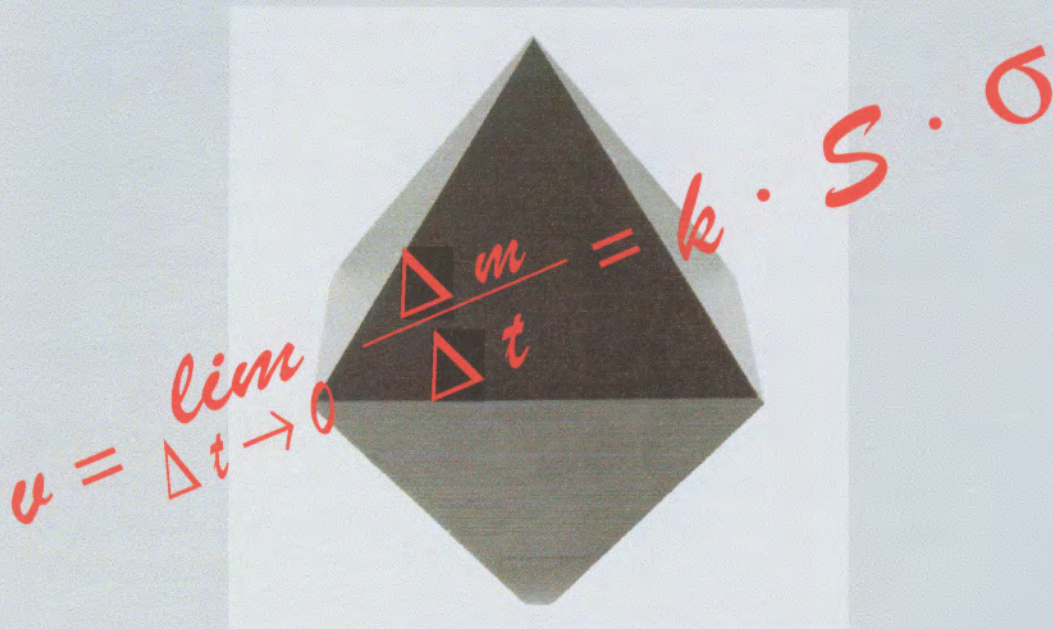


Jugend forscht

1999

Georg Kerschensteiner - Schule
Technisches Gymnasium
Müllheim / Baden

Bestimmung der Wachstumsfunktion oktaedrischer Alaunkristalle



Alexander Huber

Axel Rottmann

2nd Edition 2008 by Stefan Müller and Otto Schäfer

30 Jahre
jugend  **forscht**
an der Georg-Kerschensteiner Schule **1978-2008**
Technisches Gymnasium Müllheim

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Kristall
 - 2.1 Kristallsysteme - Kristallklassen
 - 2.2 Alaun
3. Löslichkeit und Löslichkeitskurve
4. Züchtungsmethoden aus wäßriger Lösung
 - 4.1 Verdunstungsmethode
 - 4.2 Abkühlungsmethode
5. Wachstum
 - 5.1 Wachstumsgeschwindigkeit
 - 5.2 Wachstumsparameter
 - 5.2.1 Zusammenhang zwischen der Masse und Oberfläche eines oktaedrischen Kristalls
 - 5.3 Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstum in einer Züchtungslösung bekannter Masse und Anfangsübersättigung
6. Überprüfung am real wachsenden Kristall
 - 6.1 Bestimmung der Kristallmasse aus dem Gewicht in der Züchtungslösung
7. Ergebnisse
 - 7.1 Kurvenverlauf unter Zugrundelegung der idealen Wachstumsfunktion
 - 7.2 Kurvenverlauf unter Berücksichtigung der Wasserverdunstung
 - 7.3 Kurvenverlauf unter Berücksichtigung der Flächenkeimbildung
 - 7.4 Fehlerbetrachtung
8. Schlußfolgerungen
9. Literaturangaben
10. Danksagung

1. Einleitung

Vor etwa eineinhalb Jahren wurden wir von Herrn O. Schäfer, auf ein, seiner Meinung nach, sehr anspruchsvolles mathematisches Problem aufmerksam gemacht. Da wir uns besonders für das Fach Mathematik interessieren, war unser Interesse geweckt. Herr O. Schäfer züchtet seit über zwanzig Jahren Alaunkristalle. Als Ergebnis dieser Arbeiten konnte 1984 eine Funktion veröffentlicht werden, die den zeitlichen Masseverlauf eines oktaedrischen Kristalls in einer Züchtungslösung mit konstanter Übersättigung wiedergibt. In unserem Fall wurde das Problem dahingehend erweitert, daß eine Funktion über den zeitlichen Masseverlauf eines oktaedrischen Kristalls in einer Züchtungslösung von bekannter Masse und Anfangsübersättigung gesucht wurde. Das Problem ist deswegen wesentlich komplizierter, weil die Wachstumsgeschwindigkeit nunmehr von zwei Parametern abhängt, die dazu noch gegenläufig voneinander abhängen. Einerseits nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit des wachsenden Kristalls aufgrund seiner größer werdenden Oberfläche zu. Auf der anderen Seite entzieht der wachsende Kristall der übersättigten Lösung Salz, wodurch die Übersättigung fällt und damit auch die Wachstumsgeschwindigkeit. Unsere Aufgabe bestand nun darin, ein mathematisches Modell zu entwickeln und dies dann an einem real wachsenden Kristall zu überprüfen. Diese Arbeit sollte in der Endphase dazu führen, das Kristallwachstum mit Hilfe eines Prozeßrechners mit zugehöriger Regeltechnik optimal durchführen zu können.

2. Kristall

Ein Kristall ist ein homogener, anisotroper Körper (Definition nach Niggli)

2.1 Kristallsysteme – Kristallklassen

Entsprechend ihrer Symmetrie werden die Kristalle in 32 Kristallklassen eingeteilt, die sich wiederum auf sieben Kristallsysteme zurückführen lassen. Die Zuordnung eines Kristalls zu einem Kristallsystem richtet sich nach der Geometrie der Elementarzelle. Die Elementarzelle stellt die kleinste Einheit des Kristalls dar, aus der sich der Kristall durch Translation erzeugen läßt. Die Kenntnis über die Zugehörigkeit eines Kristalls zu einem Kristallsystem und einer Kristallklasse ist wichtig, im Hinblick auf seine Anwendung in verschiedenen Bereichen. Bestimmte physikalische Eigenschaften wie Piezoelektrizität, Pyroelektrizität oder Doppelbrechung sind an bestimmte Kristallklassen gebunden [1].

2.2 Alaun

„Alaun“ ist die Sammelbezeichnung für eine Gruppe von Doppelsalzen, bei denen jeweils ein einwertiges (M^I) und ein dreiwertiges (M^{III}) Kation mit zwei SO_4^{2-} -Ionen verbunden sind nach der allgemeinen Formel $M^I M^{III} (SO_4^{2-})_2 \cdot 12 H_2O$. Als M^I können zum Beispiel K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ und als M^{III} Al^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} auftreten [2].

$K^+Al^{3+}(SO_4^{2-}) \cdot 12 H_2O$ bezeichnet man normalerweise als „Alaun“. Seine exakte Bezeichnung lautet Kaliumaluminiumsulfat · 12 Wasser. Es gehört dem kubischen Kristallsystem (siehe Abb.1) und der disdodekaedrischen Klasse an.

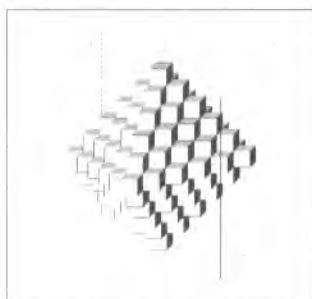


Abb. 1: Aufbau eines Oktaeders mit kubischen Elementarzellen

Für die von uns zu bearbeitende Fragestellung erweist sich Alaun aus folgenden Gründen besonders geeignet:

- ungefährlich in der Handhabung
- leicht zu züchtender Impfkristall
- relativ steil ansteigende Löslichkeitskurve
- gute Übereinstimmung zwischen der Idealform eines Oktaeders und der tatsächlichen Kristallform

3. Löslichkeit und Löslichkeitskurve

Stoffe sind entweder in bestimmten Lösungsmitteln löslich, schwerlöslich oder praktisch unlöslich. Als Lösungsmittel gilt allgemein derjenige Stoff in einem homogenen Mehrstoffsystem, der den größten Stoffmengenanteil besitzt. Die Löslichkeit c gibt an, wieviel Gramm eines Stoffes sich bei einer bestimmten Temperatur in 100 g des Lösungsmittel maximal lösen. In den meisten Fällen dient Wasser als Lösungsmittel. Zur Angabe der Konzentration einer Lösung gibt es unterschiedliche Definitionen.

Zum Beispiel: Gramm/100g Lösungsmittel; mol/l; Gramm/100g Lösung

Für unsere Zwecke schien uns die erste Definition am geeignetsten.

$$(1) \quad c = \frac{m_s \cdot 100}{m_L} \quad (2) \quad m_s = \frac{c \cdot m_L}{100}$$

m_s : Masse des gelösten Stoffs

m_L : Masse des Lösungsmittels

Enthält eine Lösung die maximal lösliche Menge Alaun, spricht man von einer gesättigten Lösung. In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu. Diesen Sachverhalt kann man graphisch darstellen. Dabei belegt man üblicherweise die Y – Achse mit der Löslichkeit und die X – Achse mit der Temperatur (siehe Abb. 2).

Bei einer Temperatur ϑ_1 läge eine gesättigte Lösung der Konzentration c_1 vor. Eine Überschreitung der Löslichkeitskurve in vertikaler Richtung ist nicht möglich. Um in den übersättigten Bereich zu gelangen, muß man die Lösung erst auf ϑ_2 aufheizen und sättigen, um dort die Konzentration c_2 zu erhalten. Senkt man dann die Temperatur auf ϑ_1 , überschreitet man waagrecht die Löslichkeitskurve und gelangt so in den übersättigten Bereich zu Punkt P. Die Konzentration im Punkt P ist damit um $\Delta c = c_2 - c_1$ zu groß. Diese Lösung ist instabil, und durch Kristallabscheidung fällt die Konzentration im Laufe der Zeit wieder auf c_1 . Innerhalb eines schmalen, zumeist nicht exakt

bekanntem Bereich oberhalb der Löslichkeitskurve erfolgt die Kristallabscheidung nur an einem vorgegebenen Impfkristall (spontane Kristallbildung findet nicht statt). Diesen für unsere Untersuchungen wichtigen Bereich bezeichnet man als Ostwald – Miers Bereich (siehe Abb.2). Die Masse des Stoffs, die sich bei Abkühlung von ϑ_2 auf ϑ_1 wieder ausscheidet, ergibt sich aus:

$$(3) \quad \Delta m = m_2 - m_1 = \frac{c_2 \cdot m_L}{100} - \frac{c_1 \cdot m_L}{100} \quad (m_L = \text{konstant})$$

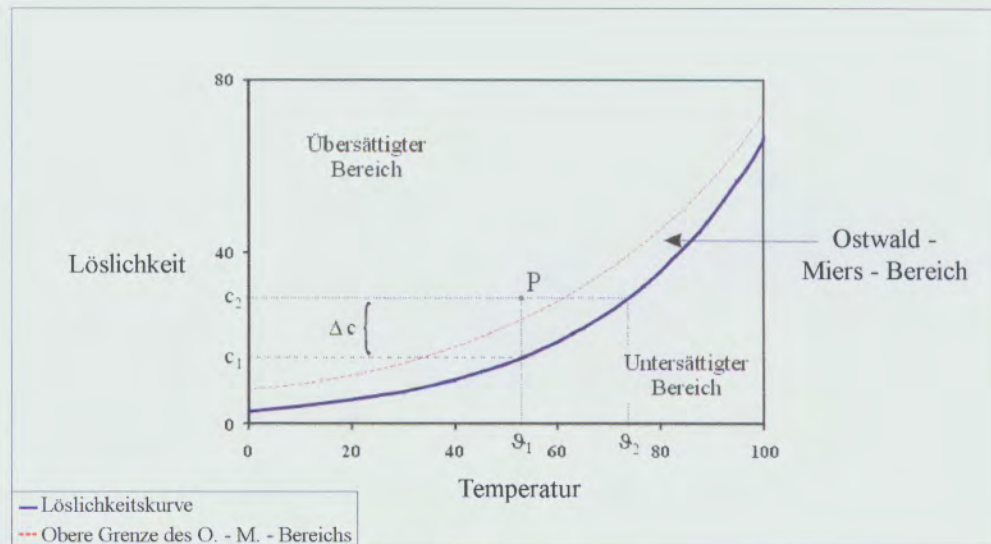


Abb. 2: Löslichkeitskurve und Ostwald-Miers-Bereich

Für unsere Versuche haben wir für die Temperaturen 27.8°C und 29.3°C die Löslichkeiten ermittelt. Bei 27.8°C ermittelten wir eine mittlere Löslichkeit von $15.36 \frac{\text{g}}{100\text{g}}$ und bei 29.3°C eine von $16.03 \frac{\text{g}}{100\text{g}}$.

4. Züchtungsmethoden aus wässriger Lösung

Theoretisch existieren zwei Möglichkeiten, in den für die Kristallzüchtung interessanten übersättigten Bereich zu gelangen.

4.1 Verdunstungsmethode

Die eine Möglichkeit, Kristalle zu züchten, besteht darin, das Lösungsmittel verdunsten zu lassen. Dadurch nimmt die Konzentration zu und es gelingt, in den übersättigten Bereich zu gelangen. Probleme treten bei dieser Methode dadurch auf, daß es an der Verdunstungsfläche (Phasengrenze) dazu kommt, daß der Ostwald – Miers – Bereich überschritten wird und es zur spontanen Keimbildung kommt. Diese Methode ist allerdings unumgänglich, wenn es sich bei der Löslichkeitskurve um eine Parallele zur Temperaturachse handelt, wie dies beim Kochsalz näherungsweise der Fall ist. Für unsere Untersuchungen ist diese Methode ungeeignet, da durch die ständige Verdun-

stung die Übersättigung nie gleich Null werden kann und damit das Wachstum nicht zum Stillstand kommt. Mit dieser Methode lassen sich aber leicht kleine Impfkristalle züchten, mit denen wir dann unsere eigentlichen Untersuchungen durchgeführt haben.

4.2 Abkühlungsmethode

Die zweite Möglichkeit besteht darin, bei einer gesättigten Lösung die Temperatur abzusenken, wodurch man in den übersättigten Bereich gelangt. Für unsere Zwecke schien diese Methode am geeignetsten. Nur bei dieser Methode können wir von einem

- definierten Anfangspunkt (ϑ_2 / c_2)
- definierten Endpunkt (ϑ_1 / c_1)

auf der Löslichkeitskurve bei konstanter Masse der Züchtungslösung ausgehen. Dies führt dazu, daß das Wachstum nach einer gewissen Zeit zum Stillstand kommen muß und die Lösung alle Phasen der Übersättigung durchläuft.

5. Wachstum

Wachstum liegt dann vor, wenn die Masse eines Kristalls zunimmt. Entgegen dem Wachstum von Organismen, die durch Zellteilung wachsen, wächst ein Kristall nur durch Anlagerung von Bausteinen an seine Oberfläche.

5.1 Wachstumsgeschwindigkeit

Zur mathematischen Beschreibung des Wachstums von Kristallen in Abhängigkeit von der Zeit definiert man als mittlere Wachstumsgeschwindigkeit

$$(4) \quad \bar{v} = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

Δm : Masseänderung des Kristalls in der Züchtungszeit

Δt : Züchtungszeit

Für die Momentanwachstumsgeschwindigkeit gilt der Grenzwert

$$(5) \quad v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{d m}{d t} \quad \left[\frac{g}{h} \right]$$

5.2 Wachstumsparameter

Wachstum findet nur im übersättigten Bereich statt. Zur exakten Festlegung der Übersättigung definiert man folgende Funktion

$$(6) \quad \sigma = \frac{m_{\text{ges}} - m^*}{m^*}$$

σ : Übersättigung

m_{ges} : gesamte gelöste Alaunmasse

m^* : laut Löslichkeitskurve gelöstes Alaun

Die Übersättigung der Lösung bestimmt im wesentlichen die Wachstumsgeschwindigkeit des eingehängten Kristalls. Erfahrungsgemäß ist die Wachstumsgeschwindigkeit beim Alaun proportional zur Übersättigung. Es gilt also

$$(7) \quad v \sim \sigma \quad (\text{mit konstantem } S)$$

Ferner ist die Wachstumsgeschwindigkeit von der Kristalloberfläche S abhängig

$$(8) \quad v \sim S \quad (\text{mit konstantem } \sigma)$$

Beide Beziehungen lassen sich zu

$$(9) \quad v \sim \sigma \cdot S$$

zusammenfassen.

Von der Proportion gelangt man zu folgender Gleichung.

$$(10) \quad v = k \cdot \sigma \cdot S$$

Dabei muß die Proportionalitätskonstante k experimentell ermittelt werden.

5.2.1 Zusammenhang zwischen der Masse und Oberfläche eines oktaedrischen Kristalls

Das Volumen V eines idealen Oktaeders in Abhängigkeit von seiner Seitenlänge a bzw. von seiner Momentanmasse m ist gegeben durch

$$(11) \quad V = \frac{1}{3} \cdot 2^{\frac{1}{2}} \cdot a^3 = \frac{m}{\rho}$$

ρ : Dichte Alaun = $1.75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Die Oberfläche S eines Oktaeders in Abhängigkeit von der Seitenlänge a ist gegeben durch

$$(12) \quad S = 2 \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot a^2$$

Aus Gleichung (11) kann man die Seitenlänge a in Abhängigkeit von der Masse m ermitteln. Setzt man den dadurch gewonnenen Ausdruck in Gleichung (12) ein, erhält man den von uns gesuchten Zusammenhang zwischen der Masse und der Oberfläche des oktaedrischen Kristalls.

$$(13) \quad S = 2 \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{3 \cdot m}{\rho \cdot 2^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

5.3 Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstum in einer Züchtungslösung bekannter Masse und Anfangsübersättigung

Kompliziert gestalten sich die Verhältnisse, wenn während des Kristallwachstums die Übersättigung abnimmt. Man bekommt dann zwei gegenläufige Prozesse derart, daß die Wachstumsgeschwindigkeit durch Oberflächenvergrößerung wächst, aber bei gleichzeitiger Abnahme von σ fällt. Wenn während des Wachstums kein Lösungsmittel verdunstet, wird diejenige Masse der Übersättigungsmasse entzogen, um die der Kristall gewachsen ist. Dadurch sinkt die Übersättigung. Die Momentanübersättigung ergibt sich dann zu

$$(14) \quad \sigma_m = \frac{m_{\text{ges}} - m^* - m + m_0}{m^*}$$

m_0 : Anfangsmasse des Kristalls

Gleichung (14) und (13) in Gleichung (10) eingesetzt ergibt

$$(15) \quad v = \frac{d m}{d t} = k \cdot 2 \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{3 \cdot m}{\rho \cdot 2^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{m_{\text{ges}} - m^* - m + m_0}{m^*}$$

Um nun den von uns gesuchten Zusammenhang zwischen der Momentanmasse und der Zeit zu finden, muß man diese Differentialgleichung lösen. Die Lösung dieser Differentialgleichung bedarf einiges mathematischen Aufwands. Man erhält die Zeit t als Funktion der Kristallmasse m. Dies ist die ideale Wachstumsfunktion.

$$(16)$$

$$t = a^{(-1)} \cdot b^{\left(\frac{1}{3}\right)} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \ln \left[\left(m^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2} \cdot b^{\frac{1}{3}} \right)^2 + \frac{3}{4} \cdot b^{\frac{2}{3}} \right] - \ln \left(b^{\frac{1}{3}} - m^{\frac{1}{3}} \right) + 3^{\frac{1}{2}} \cdot \arctan \left(\frac{2}{3} \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot b^{\left(-\frac{1}{3}\right)} \cdot m^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{3} \cdot 3^{\frac{1}{2}} \right) \right]_{m_0}^m$$

$$\text{mit} \quad a = k \cdot 2 \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{3}{\rho \cdot 2^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{m^*}$$

$$\text{und} \quad b = m_{\text{ges}} - m^* + m_0$$

(Ableitung: siehe Anhang)

Um in üblicher Darstellung die Abhängigkeit der Masse von der Zeit zu erhalten (Umkehrfunktion), muß man den Funktionsgraphen lediglich an der ersten Winkelhalbierenden spiegeln.

6. Überprüfung am real wachsenden Kristall

Entsprechend den theoretischen Vorgaben sollten in der Praxis folgende Bedingungen erfüllt sein.

1. Temperaturkonstanz bei unterschiedlich einstellbaren Temperaturen
2. Die Züchtungslösung muß während der gesamten Züchtungsdauer homogen sein
3. Die Verdunstung von Lösungsmittel muß im Idealfall ausgeschlossen sein
4. Die Massebestimmung des Kristalls muß zu jedem Zeitpunkt innerhalb der Lösung möglich sein
5. Der Kristall sollte während der gesamten Wachstumsdauer möglichst oktaedrisch sein
6. Die Löslichkeitskurve sollte möglichst exakt bekannt sein

Bedingung 1 war durch den Einsatz eines Haake – Thermostaten leicht zu erfüllen. Durch den Einsatz eines Rührers konnte Bedingung 2 hinreichend erfüllt werden, was jedoch Probleme zur Erfüllung von Bedingung 3 mit sich brachte, da eine Rührerdurchführung Undichtigkeiten mit sich bringt.

Die Massebestimmung des Kristalls in Lösung gelingt zudem nicht direkt, da in jedem Fall die Auftriebskraft zu berücksichtigen ist (siehe 6.1). Da der Kristall mit Hilfe eines Perlonfadens in der Lösung gehalten wird, besteht wieder das Problem der Wasserverdunstung und eventueller Reibung des Fadens bei der Durchführung. Die Reibung liegt jedoch außerhalb der Wägegenauigkeit.

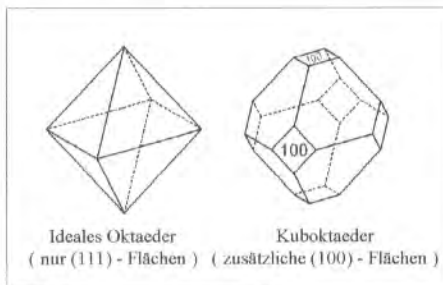


Abb. 3

Bedingung 5 konnten wir nur minimieren, indem wir einen relativ gut entwickelten oktaedrischen Impfkristall für unsere Versuche herausuchten und davon ausgingen, daß dieser während des Wachstums diese Form beibehält. Bedingt durch unterschiedliche lineare Wachstumsgeschwindigkeiten der (100) – und (111) – Flächen in Abhängigkeit von der Übersättigung, wächst jedoch ein nahezu ideal oktaedrischer Impfkristall in der Anfangsphase bei höherer Übersättigung

in Richtung Kuboktaeder (siehe Abb. 3), wodurch sich eine Abweichung unbekannter Größe vom berechneten idealen Oktaeder ergibt. Dadurch weicht also die Wachstumsgeschwindigkeit vom Idealverhalten ab.

Wir haben uns schließlich für folgende Züchtungsapparatur entschieden (Abb. 4).

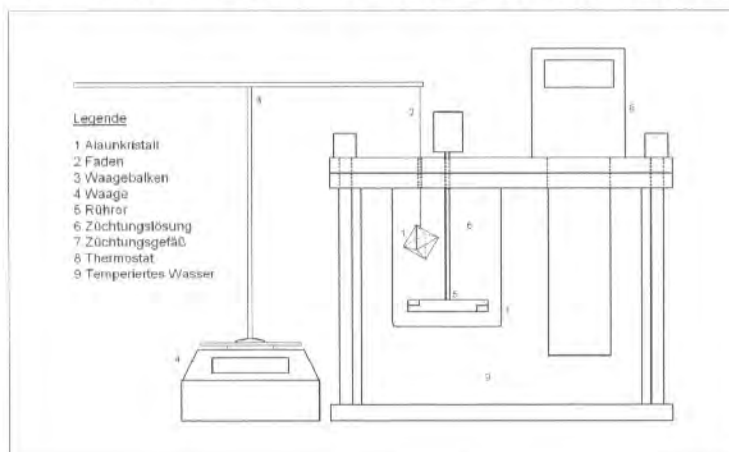


Abb. 4: Schematischer Aufbau der Züchtungsapparatur

Während unserer Untersuchungen, stellten sich weitere Fehlerquellen heraus.

1. Bildung von Kondenswasser am Deckel
2. spontane Keimbildung und zusätzliche Kristalle

Wir haben versucht, diese Fehlerquellen zu minimieren und falls dies nicht möglich war, sie mit in der Berechnung zu berücksichtigen.

6.1 Bestimmung der Kristallmasse aus dem Gewicht in der Züchtungslösung

An dem in die Züchtungslösung eingehängten Kristall greifen drei Kräfte an, die sich stets im Gleichgewicht befinden (Abb. 5). Es gilt folgende Beziehung zwischen den drei Kräften.

$$(17) \quad F_G = F_A + F_W = V \cdot \rho_{\text{Lösung}} \cdot g + F_W$$

$\rho_{\text{Lösung}}$: Dichte der Züchtungslösung
 g : Erdbeschleunigung

Das Volumen des Kristalls ermittelt sich aus

$$(18) \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{F_G}{\rho \cdot g}$$

ρ : Dichte Alaun

Setzt man Gleichung (18) in (17) ein, erhält man nach Umformen folgenden Ausdruck für die Gewichtskraft.

$$(19) \quad F_G = F_W \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_{\text{Lösung}}}$$

allgemein gilt $F = m \cdot g$

$$(20) \quad m \cdot g = m_W \cdot g \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_{\text{Lösung}}}$$

Macht man nun die Annahme, daß die Dichte der Züchtungslösung während des Kristallwachstums hinreichend konstant bleibt, erhält man die folgende einfache Beziehung zwischen der Masse des Kristalls und der Masse m_W , die die Waage anzeigt.

$$(21) \quad m = a \cdot m_W$$

Den Faktor a haben wir experimentell ermittelt. Als Mittelwert dieser Messungen erhielten wir $a = 2.55$. Im folgenden werden wir die mit diesem Faktor ermittelten Werte als experimentelle Werte bezeichnen.

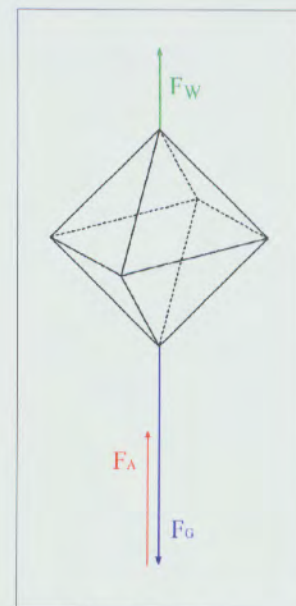


Abb.5: Kräfte am Kristall

7. Ergebnisse

7.1 Kurvenverlauf unter Zugrundelegen der idealen Wachstumsfunktion

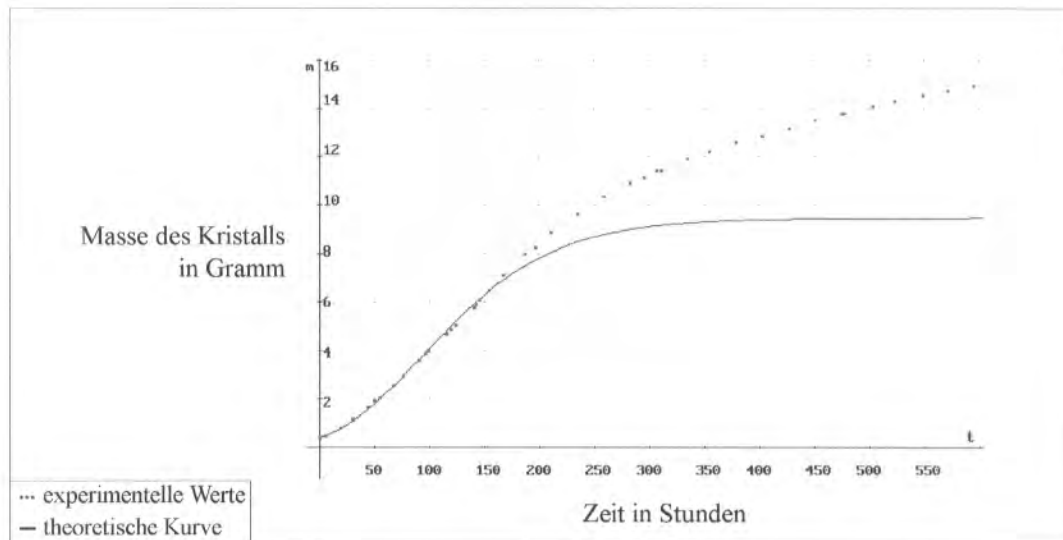


Abb. 6

Abb. 6 zeigt eindeutig, daß der Kristall eine immer größere Masse erreicht, als theoretisch vorhergesagt. Die extreme Abweichung der berechneten Kurve von den experimentellen Werten erklärt sich im wesentlichen durch die von uns zunächst als vernachlässigbar eingestufte und unbeabsichtigte Wasserverdunstung während der wochenlangen Züchtung.

7.2 Kurvenverlauf unter Berücksichtigung der Wasserverdunstung

Bei Wasserverdunstung verringert sich die Masse des laut Löslichkeitskurve gelösten Alauns. Dadurch kann der Kristall eine größere Masse erreichen. Die durchschnittliche Verdunstungsrate r ermittelt sich aus der Differenz zwischen dem Anfangs- und Endgewicht des Lösungsmittels, geteilt durch die Züchtungszeit. Die Momentanmasse (m_m^*) des laut Löslichkeitskurve gelösten Alauns ergibt sich dann aus Gleichung (2) wie folgt

$$(22) \quad m_m^* = \frac{c}{100} \cdot (m_{L0} - r \cdot t)$$

m_{L0} : Anfangsmasse des Lösungsmittels

Im Gegensatz zu Gleichung (14) ergibt sich dann die Momentanübersättigung zu

$$(23) \quad \sigma_m = \frac{m_{ges} - m_m^* - m + m_0}{m_m^*}$$

Setzt man nun Gleichung (23) und (13) in Gleichung (10) ein, erhält man eine Differentialgleichung, deren Lösung nur auf numerischem Wege angenähert werden kann. Im Vergleich zu Abb. 6 erhält man nun für die Mittelwerte (II) eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten (siehe Abb. 7). Allerdings hat man hier mit großen Unsicherheiten zu rechnen (I: Maximalwerte, III: Minimalwerte). Der Grund für diese großen Abweichungen liegt in den mit großen Fehlern behafteten Löslichkeitswerten, wie sich später herausstellte. Bisher konnten wir mit den Mittelwerten alle Wachstumsversuche optimal beschreiben.

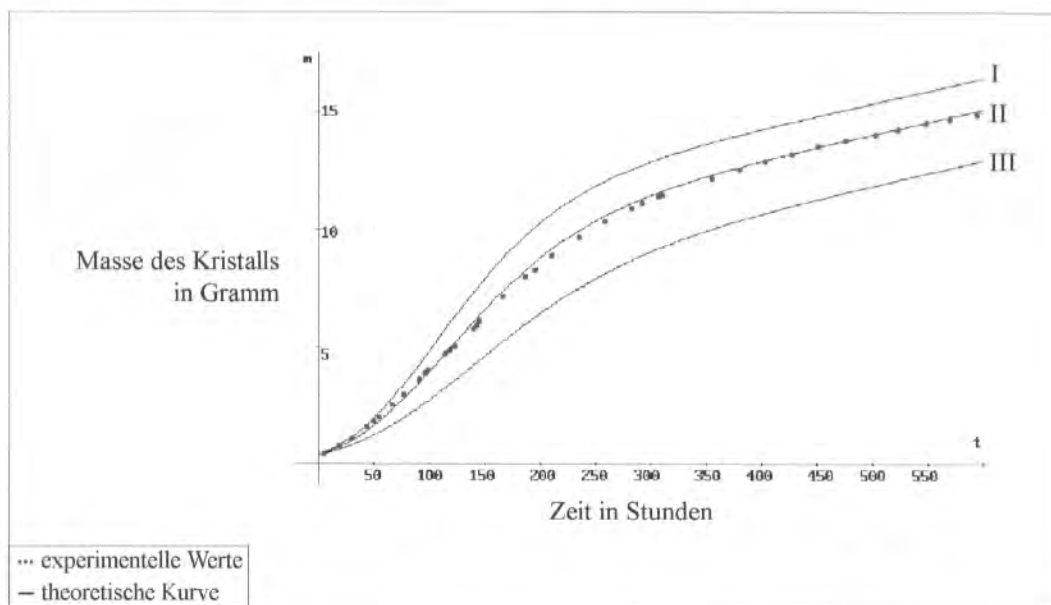


Abb. 7

Zu Abb. 7 gehören folgende Angaben:

Mittelwerte (II) :

Anfangsgewicht des Kristalls :	0.38 g
Endgewicht des Kristalls :	14.97 g
Eingewogenes Alaun :	215.41 g
Verdunstungsrate r :	$66.74 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{h}}$
Proportionalitätskonstante k :	$0.17 \frac{\text{g}}{\text{h} \cdot \text{cm}^2}$

Der Kristall wurde bei 27.8°C gezüchtet. Bei dieser Temperatur lassen sich maximal 206.33 g Alaun in 1 343.29 g Wasser lösen.

7.3 Kurvenverlauf unter Berücksichtigung der Flächenkeimbildung

Um die Unsicherheiten zu verringern, ermittelten wir erneut die beiden Löslichkeitswerte (siehe 7.4 Fehlerbetrachtung). Mit diesen neuen Werten liegen die theoretischen Kurven oberhalb den experimentellen Werten. In der Literatur fanden wir Hinweise, daß Kristalle mit einer atomar glatten Phasengrenze bei winzigen Übersättigungen nicht mehr wachsen [1]. Um dies in unseren Überlegungen zu berücksichtigen, ergänzten wir unseren bisherigen Ansatz mit einer Exponential-

7. Ergebnisse

7.1 Kurvenverlauf unter Zugrundelegen der idealen Wachstumsfunktion

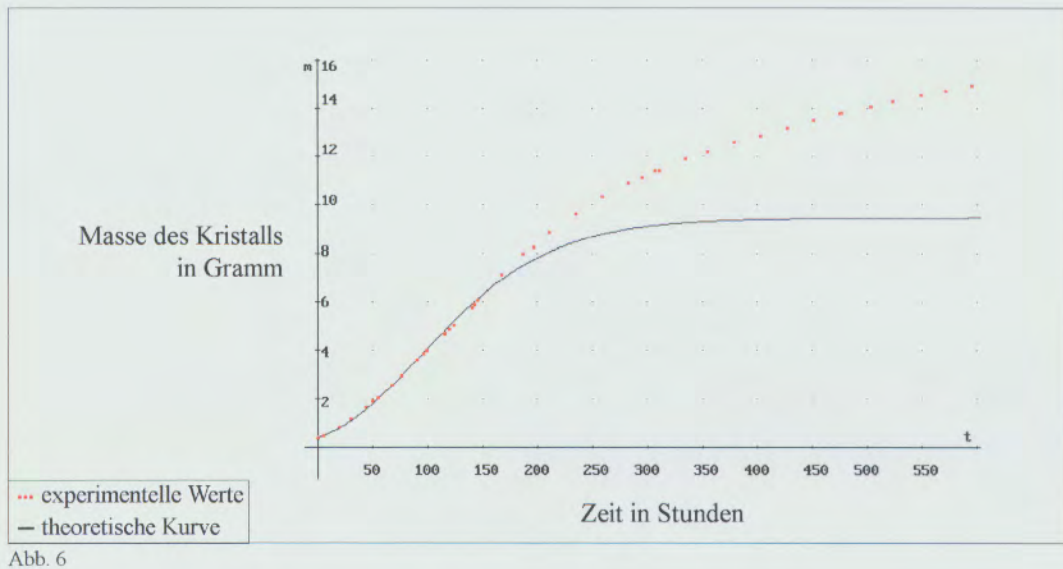


Abb. 6 zeigt eindeutig, daß der Kristall eine immer größere Masse erreicht, als theoretisch vorhergesagt. Die extreme Abweichung der berechneten Kurve von den experimentellen Werten erklärt sich im wesentlichen durch die von uns zunächst als vernachlässigbar eingestufte und unbeabsichtigte Wasserverdunstung während der wochenlangen Züchtung.

7.2 Kurvenverlauf unter Berücksichtigung der Wasserverdunstung

Bei Wasserverdunstung verringert sich die Masse des laut Löslichkeitskurve gelösten Alauns. Dadurch kann der Kristall eine größere Masse erreichen. Die durchschnittliche Verdunstungsrate r ermittelt sich aus der Differenz zwischen dem Anfangs- und Endgewicht des Lösungsmittels, geteilt durch die Züchtungszeit. Die Momentanmasse (m_m^*) des laut Löslichkeitskurve gelösten Alauns ergibt sich dann aus Gleichung (2) wie folgt

$$(22) \quad m_m^* = \frac{c}{100} \cdot (m_{L0} - r \cdot t)$$

m_{L0} : Anfangsmasse des Lösungsmittels

Im Gegensatz zu Gleichung (14) ergibt sich dann die Momentanübersättigung zu

$$(23) \quad \sigma_m = \frac{m_{\text{ges}} - m_m^* - m + m_0}{m_m^*}$$

$$c = (15.249 \pm 0.007) \frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ bei } 27.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$c = (16.080 \pm 0.007) \frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ bei } 29.3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Damit erhält man für den Versuch zu Abb. 8 :

$$r = (66.74 \pm 0.07) \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{h}}$$

$$m_{L0} = (1342.79 \pm 0.08) \text{ g}$$

$$m_0 = (0.38 \pm 0.01) \text{ g}$$

$$m_{\text{ges}} = (215.91 \pm 0.09) \text{ g}$$

Die Kurven von Abb. 7 wurden mit dem Euler - Verfahren angenähert (Schrittweite 0.5 h). Hierfür wurde das Programm „Derive“ verwendet. Die Kurven von Abb. 8 wurden mit dem Rechenprogramm „Mathematika“ angenähert. Dieses Programm nennt das Rechenverfahren nicht.

8. Schlußfolgerungen

Mit Hilfe unserer Untersuchungen konnten wir die Löslichkeitsangaben von Alaun in den beiden Werken D' Ans Lax [3] und Gmelin [4] nicht bestätigen.

Um die für uns wichtigen Löslichkeitswerte zu erhalten, bestimmten wir je eine Approximationsfunktion der Form $ae^{b\vartheta}$ aus den angegebenen Werte (ϑ = Temperatur / a und b sind zu ermittelnde Konstanten). Dabei zeigte sich, daß diese Werte von unseren Löslichkeitswerten abwichen.

Es wurde festgestellt, daß die Konstante k in Gleichung (10) nur für einen konkreten Züchtungsgang - streng genommen - konstant ist; sie variiert von Kristall zu Kristall. Unsere Beobachtungen ergaben, daß (bei visueller Betrachtung) der Wert dieser Konstanten für perfektere Kristalle kleiner ist, als für die Kristalle, deren Perfektion niedriger zu sein erscheint. Aufgrund der allgemeinen Kenntnisse über die Kristallzüchtung könnte diese Konstante als „figure of merit“ *) aufgestellt werden. Die Einheit dieser Konstanten $\frac{\text{g}}{\text{h} \cdot \text{cm}^2}$ ist gleich mit der Einheit der Zuwachsrates. Um festzustellen ob dieser Ausdruck (eventuell noch modifiziert) als figure of merit geeignet wäre, sind weitere experimentelle Arbeiten und Berechnungen notwendig.

Die Abhängigkeit der Konstanten von der Kristallperfektion könnte mit der Versetzungsdichte korreliert werden. Die Voraussetzung für die Überprüfung dieser Arbeitshypothese ist die Aneignung einer Ätztechnik, welche die Versetzungen sichtbar macht und ihre Auswertung unter dem Mikroskop ermöglicht.

*) Maß für die Qualität bzw. Eignung einer Kristallart für bestimmte Anwendungen zum Beispiel für die Piezoelektrizität. Für Alaun käme optische Anwendungen in Frage.

Klassische theoretische Berechnungen ergaben, daß Kristalle erst bei viel höheren Übersättigungen wachsen würden wie die Beobachtungen zeigten. Diese Diskrepanz wurde erst begriffen als die Versetzungen entdeckt wurden. Im allgemeinen sind die Kristalldefekte dafür verantwortlich, daß die realen Kristalle schon bei niedrigeren Übersättigungen als die ursprünglich berechneten wachsen können. Dennoch braucht man eine gewisse Übersättigung, um in der Praxis Kristalle wachsen zu lassen. Dies wird auch durch die Einführung der Exponentialfunktion deutlich. Die Konstante b in Gleichung (24) könnte demnach kleinen Schwankungen in Verbindung mit der Kristallqualität unterliegen.

9. Literaturangaben

[1]: W. Kleber, Einführung in die Kristallographie 1979¹⁴ VEB Verlag Technik, Berlin

[2]: Römpps Chemielexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart / 1979⁸

[3]: D' Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1964³ Springerverlag

[4]: Gmelin, Syst. - Nr. 35, Al, Tl. B, 1933, S 456 - 477

10. Danksagung

Wir danken:

Herrn O. Schäfer, unserem betreuenden Lehrer

Herrn Dr. R. Dreher, Fachlehrer an der Gerorg Kerschensteiner Schule

Herrn H. Bartke, Fachlehrer an der Georg Kerschensteiner Schule