

Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie
27 (1897) 477-512

476 W. Barlow. Die Bezieh. der im amorph. u. kristallin. Zustande etc.

herrschend. In diesem Falle wird sich der Sinn der spezifischen Drehung ändern, sobald wir von dem unzerstörten zum zerstörten Zustande übergehen.

Die Entdeckung von Wrouboff, dass in dem Falle des weinsteinsauren Rubidium, welches in beiden Zuständen optisch activ ist, der Sinn der Drehung nicht der gleiche ist in beiden Fällen, kann in diesem Zusammenhang erwähnt werden ¹⁾.

Wir können aus der vorausgehenden Betrachtung ersehen, dass zu den fünf Klassen, in welche die Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, das gewöhnlich polarisirte Licht in circularpolarisirtes zu verwandeln, getheilt werden können, es genau entsprechende fünf Klassen der Structur giebt, welche durch charakteristische geometrische Eigenschaften sich unterscheiden.

Es braucht daher kaum wiederholt zu werden, dass die Circularpolarisation eine mechanische Wirkung ist, welche von den relativen Lagen der endlichen Theilchen der Körper abhängt, und dass das Verschwinden dieser Eigenschaft und die in ihr beobachteten Veränderungen, wenn der Zustand des sie darstellenden Körpers sich ändert, ebenfalls mechanische Wirkungen sind, die ausschliesslich durch die Veränderungen in der geometrischen Configuration bedingt sind.

¹⁾ Journ. de Physique 1894, 454. Ref. d. d. Zeitschr. 27, 440.

XXI. Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates.

Theil V.

Die scheibelförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates.

Von

Heinrich Vater in Tharandt ¹⁾.

(Mit 8 Textfiguren.)

Inhalt: a. Einleitung. S. 477. — b. Die bisherigen Angaben über die Scheiben. S. 478. — c. Das Auftreten der Scheiben. Die Untersuchungsmethode. S. 482. — d. Entwicklung und Eigenschaften der farblosen Scheiben. Versuch 55. S. 485. — e. Gefärbte Scheiben. S. 494. — f. Die Abhängigkeit des Auftretens der Scheiben von dem Gehalte der Lösung an Calciumcarbonat. Versuche 56—63. S. 497. — g. Versuch, das Kalzium und die Auflösung der Scheiben zu erklären. S. 498. — h. Ergebnisse. S. 504.

a. Einleitung.

Hermann Vogelsang ²⁾ hat in seiner Abhandlung »Sur les Cristallites«, sowie in dem besonderen Buche »Die Krystalliten« folgende Definition aufgestellt:

»Krystalliten kann man alle diejenigen leblosen Gebilde nennen, denen eine regelmässige Gliederung oder Gruppierung eigenthümlich ist, ohne dass sie im Ganzen oder in ihren einzelnen Theilen die allgemeinen Eigenschaften krystallisirter Körper, insbesondere eine regelmässige polyedrische Umgrenzung zeigen.«

¹⁾ Die bisherige Rechtschreibung des Namens »Tharandt« ist in »Tharand« umändert worden.

²⁾ Hermann Vogelsang, Sur les Cristallites, Études cristallogéniques. Arch. Néerlandaises, 1879, 5, 186, und: Die Krystalliten, herausgegeben von Ferdinand Zirkel, Bonn 1878.

Von derartigen Gebilden haben meine Krystallisationsversuche mit Calciumcarbonat bei 10—20° C. nur zwei Arten entstehen lassen. Die eine Art habe ich bereits unter der Bezeichnung »garbenförmige und dergl. Aggregate« näher beschrieben¹⁾. Dieselben stehen den Krystallen noch sehr nahe, doch gehören sie wegen ihrer augenfälligen Abweichungen von einer »regelmässigen polyédrischen Umgrenzung« zweifellos zu den Krystalliten²⁾. Die zweite Art stellt eigentümliche, höchstens 0,08 mm Durchmesser aufweisende scheibenförmige Gebilde dar, von denen die Fig. 4—8 eine Vorstellung zu geben versuchen. Der vorliegende Theil dieser Abhandlung möge der Mittheilung meiner bisherigen Erfahrungen über diese scheibenförmigen Krystalliten gewidmet sein³⁾. Der Kürze wegen werde ich in diesem Theile, dem Beispiele Gustav Rose's⁴⁾ folgend, die scheibenförmigen Krystalliten schlechthin mit »Scheiben« bezeichnen.

Die den hier beschriebenen Scheiben nur entfernt ähnlichen sternförmigen Gebilde (sechsgliedrige Sternkrystalliten nach Vogel'sang), in welchen sich das Calciumcarbonat beim Erhitzen einer Calciumbicarbonatlösung theilweise ausscheidet⁵⁾, sind bei den folgenden Erörterungen nicht mit inbegriffen.

b. Die bisherigen Angaben über die Scheiben.

So viel mir bekannt, erwähnt zuerst Link⁶⁾ Gebilde, welche mit den von mir dargestellten Scheiben identisch sind. Link stellte Calciumcarbonatniederschläge durch Einleitung von Kohlensäure in Kalikwasser sowie durch Vermischen von Lösungen von Calciumchlorid und Ammoniumcarbonat dar und fand, dass diese Niederschläge aus Kugeln, Ringen und Rhomboëdern bestehen. Link's Abbildungen (dessen Figg. 4, 5 und 6) lassen mit Sicherheit erkennen, dass unter den »Ringen« die in den Figuren der vorliegenden Abhandlung dargestellten Scheiben in ihren ersten Entwicklungsstadien zu verstehen sind. Die von Link hervorgehobene Ähnlichkeit der »Ringe« mit gewissen von Ehrenberg⁷⁾ in der Kreide beob-

1) Diese Abhandlung, Theil IV, diese Zeitschr. 1895, 24, 376.

2) Diese Aggregate möchte ich mit »Sphärokrystalliten« bezeichnen, wie ich in meiner Abhandlung: »Des Wesen der Krystalliten« begründen werde.

3) Einigemal konnte ich bereits früher nicht umbie, die Scheiben in dieser Abhandlung nebenher zu erwähnen, und zwar im Theil II, diese Zeitschr. 1894, 22, 249 und im Theil IV, a. a. O. 1895, 24, 380, 382 u. 388 ff. Auf der letzten Zeile der letzteren Seite ist durch Druckfehler die Maximalgrösse der Scheiben statt zu 0,08 mm zu 0,3 mm angegeben worden.

4) Vergl. unten S. 479.

5) Vergl. wegen derselben Theil IV, a. a. O. S. 379 und Fig. 4.

6) H. F. Link, Ueber die erste Entstehung der Krystalle, Pogg. Ann. 1839, 46, 265.

7) C. G. Ehrenberg, Ueber mikroskopische neue Charaktere der erdigen und derben Mineralien. Pogg. Ann. 1836, 39, 161.

achteten Gebilden, den Organolithen¹⁾ der heutigen Nomenclatur, erstreckt sich jedoch nur auf den oberflächlichen Anblick der Scheiben. Eine weitergehende Aehnlichkeit ist keineswegs vorhanden.

Nahzu gleichzeitig mit Link und unabhängig von demselben versuchte Ehrenberg selbst, die von ihm beobachteten Kreidekörperchen durch Hervorrufen von Calciumcarbonatniederschlägen künstlich darzustellen. Er berichtet hierüber²⁾: »Die wahren Kreidekörperchen hat er (der Verf. Ehrenberg), wie früher, so auch neulich, nicht nachmachen können, allein etwas ähnliche, nur nicht dieselben Gebilde entstehen häufig beim Niederschlagen des kohlensauren Kalkes.« Dass unter den »etwas ähnlichen, nur nicht denselben Gebilden« die »Scheiben« zu verstehen sind, ist höchst wahrscheinlich, doch lässt sich dies aus den Angaben Ehrenberg's nicht vollkommen beweisen.

Gustav Rose hat die Scheiben mehrfach beschrieben. Zunächst fand er³⁾ dieselben in einer erdigen Masse vor, welche einem hohlen Stalaktiten aus einer Freiburger Grube entstammte. Diese erdige Masse schildert Rose folgendermassen⁴⁾: »Unter dem Mikroskope besteht sie, wie in Taf. IV, Fig. 8 (der Abhandlung von Rose) dargestellt ist, theils aus . . . Rhomboëdern . . ., ausserdem aber aus eigentümlichen Scheiben, die in der Mitte einen mehr oder minder sechsseitigen Kern haben. Sie stehen in diesem Falle dadurch zu entstehen, dass sich sechs Rhomboëder um ein inneres symmetrisch gelegt haben, in anderen Fällen haben sie jedoch mehr das Aussehen von sechsseitigen Tafeln. Aber auch diese scheinen nur Abänderungen von Kalkspath zu sein, denn im Kolben vor dem Lethiröhre erhitzt, gab das Pulver kein Wasser, und das spezifische Gewicht betrug, wie bei dem Kalkspath, 2,746.« Unter »Pulver« ist hier jedenfalls die »erdige Masse«, welche Rose beschrieben hat, in ihrer Gesamtheit zu verstehen. Rose's Abbildung lässt keinen Zweifel darüber, dass die Scheiben dieser erdigen Masse den durch Fig. 4 dieser Abhandlung dargestellten Typus der scheibenförmigen Krystalliten besitzen. Die unter d. mitgetheilte Entwicklungsgeschichte dieser Krystalliten lässt jedoch erkennen, dass keine dieser in den Einzelheiten so wechselförmigen Formen durch Zusammenlagerung von Rhomboëdern entsteht.

Auch bei dem Verdunstenlassen von Calciumbicarbonatlösungen hat Rose derartige Scheiben, und zwar wiederholt, angetroffen⁵⁾. So berichtet

1) Vergl. z. B. Steinmass und Döderlein, Elemente der Paläontologie 1890, S. 314.

2) In der Abhandlung: Ehrenberg, Ueber morpholithische Bildungen etc. Journ. f. prakt. Chemie 1819, 21, 193 ff.

3) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Erste Abhandlung. Abhandl. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. z. Berlin 1835, 1.

4) a. a. O. S. 99.

5) Gustav Rose, a. a. O., Anfang des dritten Theiles, Monatsberichte der

er unter anderem von einer auf der Oberfläche einer verdunstenden kalten Lösung von Calciumcarbonat entstehenden Krystalldecke: »Betrachtet man die Decke unter dem Mikroskope, so sieht man, dass sie entweder nur aus sehr vollkommen ausgebildeten und verhältnissmässig grossen Hauptrhomboidern aus Kalkspath besteht, oder mit grösseren und kleineren Scheiben gemengt ist, die einen runden oder mehr noch einen welligen Rand und in dem Mittelpunkte eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboider, was oft schwer zu entscheiden ist, enthalten.« In einer Fussnote fügt Rose noch hinzu: »Die blossen Rhomboider bilden sich vorzugsweise aus concentrirteren, die Gemenge mit den Scheiben aus weniger concentrirten Flüssigkeiten, daher letztere stets neben den Rhomboidern bei der sich bildenden zweiten Decke entstehen, wenn man die erste abgehoben hat.« Ferner berichtet Rose, dass die künstlich dargestellten Scheiben sich bei einer so starken Erhitzung, welche etwa gebundenes Wasser sicher austreiben würde, nicht verändern, und schliesst hieraus, dass dieselben aus Kalkspath bestehen und kein wasserhaltiges Calciumcarbonat sind. Ausserdem wird von dem genannten Forscher bemerkt: »Die Scheiben und Tafeln bilden sich immer nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit, was für ihre Entstehung eine Bedingung zu sein scheint.« Diese auch für die von mir beobachteten Scheiben zutreffenden Beschreibungen beweisen, dass die von Rose und von mir bei den Krystallisationsversuchen erhaltenen Scheiben identisch sind. Die ebenfalls sicher vorliegende Identität der von ihm künstlich dargestellten Scheiben mit jenen aus den Stalaktiten von Freiburg erwähnt Rose nicht.

Schliesslich hat Rose auch bei seinem zweiten Diffusionsversuche das Auftreten von Scheiben beobachtet, wie bereits im Theil IV dieser Abhandlung auf S. 380 berichtet worden ist, wo das Nähere über die Anstellung und den Verlauf des Versuches nachgesehen werden möge. Nunmehr kommt noch folgende Ausführung Rose's in Betracht¹⁾: »Der oben erwähnte Schimmel bestand unter dem Mikroskope aus dünnen durcheinander geschlungenen Fäden, in welchen lauter sechseckige Tafeln von Kalkspath sassen, die zuweilen an den Rändern abgerundet waren, sämmtlich aber in der Mitte eine Kugel von amorphem, kohlen-saurem Kalk hatten. Der Bodensatz enthielt auch noch einzelne solcher Scheiben, die meisten aber bestanden aus den ähnlich gestalteten der Priestley'schen Materie; nach Ehrenberg, der sie untersuchte, hatten sie Aehnlichkeit mit einer Monade Chlamydomas pulvisculus.« Es dürfte kaum möglich sein, zu entscheiden, ob die ersteren der an dieser Stelle von Rose beschriebenen Scheiben mit

k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, 365. Die angeführten Stellen finden sich S. 369 bis 371.

1) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände etc. Fortsetzung des dritten Theiles. Monatsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, 576.

den von Rose sonst erwähnten und von mir dargestellten Scheiben identisch sind oder nicht.

Hermann Credner¹⁾ hat bei seinen bereits in den vorhergehenden Theilen citirten Versuchen ebenfalls neben den eigentlichen Krystallisationen einigemal Scheiben erhalten. Die von ihm als »sechseckige Rhomben aus Kalkspath« bezeichneten und in seiner Fig. 6 dargestellten Gebilde sind mit dem in Fig. 4 der vorliegenden Abhandlung dargestellten Gebilde identisch. Auch die in Credner's Fig. 4 abgebildeten »radialstrahligen Scheiben von Kalkspath« und das kleinere Scheibchen in Credner's Fig. 4 dürften auf ähnliche Gebilde hindeuten.

Sehr eingehend sind die Untersuchungen, welche Vogelsang in seinen unter a. citirten Arbeiten unter anderem auch über die Krystalliten des Calciumcarbonates angestellt hat. Er experimentirte in der Weise, dass er die Auscheidung des Calciumcarbonates auf dem Objectträger unter dem Mikroskope vor sich gehen liess. Da es bei der Beschreibung der Krystalliten sehr auf die Einzelheiten ankommt, so sei mir gestattet, auch über die Angaben Vogelsang's nicht durch Umschreibung, sondern durch Mittheilung des Wortlautes der wesentlichsten Stellen, welche sich auf die Scheiben beziehen²⁾, zu berichten: »Wir erhalten durch die Reaction von Chlorcalcium und kohlen-saurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nach der Verdichtung des ersten flockigen Niederschlages ganz ähnliche Kalkkörperchen, wie wir sie bei allen anderen in der Kälte erzeugten Präcipitaten von kohlen-saurem Kalke wiederfinden: Scheiben, Kugeln und Rhomboider. Im Allgemeinen lässt sich wohl der Grundsatz aufstellen, dass aus concentrirten Lösungen mehr scharf umgrenzte rhomboidrische Krystalle und Aggregate, aus schwachen Lösungen mehr rundliche, schalen- und kugelförmige Gebilde entstehen. Die Menge und Grösse der letzteren nimmt zu, wenn man der Lösung etwas Gelatine hinzufügt . . . « »Bei den kleinsten Kugeln oder Scheibchen habe ich zuweilen keinerlei Polarisationwirkung wahrnehmen können, doch ist jedenfalls doppelte Brechung in verschiedenen Abstufungen die Regel, Isotropie die Ausnahme für diese Körper.« »In Fig. I auf Taf. XI (soweit dieselbe Scheiben darstellt, copirt als Fig. 4 der vorliegenden Abhandlung) ist eine Reihe solcher Formen nach guter 800maliger Vergrösserung abgebildet. Die Grössenverhältnisse sind naturgemäss sehr wechselnd. Die kleinsten Scheibchen (a) messen ein bis zwei Tausendstel Millimeter im Durchmesser, die grösseren (b) erreichen selten 0,04 mm. Die ersteren sind zuweilen

1) Hermann Credner, Ueber gewisse Ursachen der Formverschiedenheiten des kohlen-sauren Kalks. Journ. f. prakt. Chem. 1870, 110, 393. — Eine kurze Andeutung des Inhaltes findet sich im Theil I, diese Zeitschr. 22, 498.

2) Citiert nach der deutschen Buchausgabe, S. 85—87.

ganz glatt, ohne jede deutliche Gliederung, gewöhnlich liegt aber in der Mitte ein punktförmiger Kern, und der Rand erscheint wie bei den grösseren Scheiben auffallend dunkel

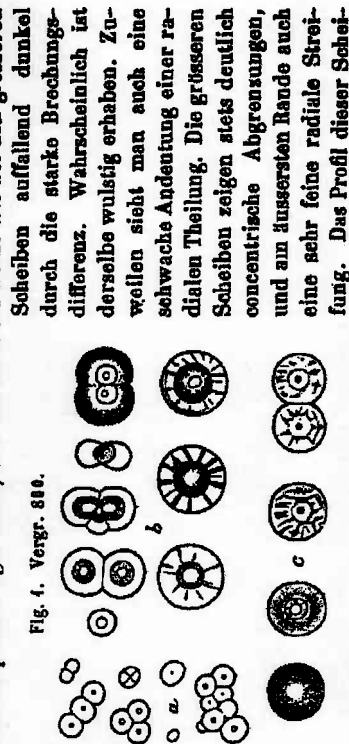


Fig. 4. Vergr. 800.

durch die starke Brechungs-differenz. Wahrscheinlich ist derselbe wulstig erhaben. Zuweilen sieht man auch eine schwache Andeutung einer radialen Theilung. Die grösseren Scheiben zeigen stets deutlich concentrische Abgrenzungen, und am äussersten Rande auch eine sehr feine radiale Streifung. Das Profil dieser Scheiben ist schwer mit Sicherheit zu erkennen, ich glaube jedoch, dass die Oberfläche nur sehr wenig von einer glatten Fläche abweicht, und dass die Zeichnung nur durch die innere Abgrenzung stärker hervortritt. Jedemfalls besteht ein Uebergang zwischen diesen flachen und den halbkugelig erhabenen Formen (c), welche im Inneren gewöhnlich ganz analoge Abgrenzungen und eine sehr feine radiale Streifung zeigen. Auch tritt in denselben gewöhnlich eine oder auch mehrere radiale Grenzlinien stärker hervor. Aus dem Vergleiche dieser Angaben mit dem unten im Abschnitt d. Mitgetheilten geht hervor, dass die von Vogelsang und von mir erhaltenen Scheiben sich sehr nahe stehen. Die im Allgemeinen geringfügigen Abweichungen dieser Gebilde von einander mögen sich zum Theil aus der verschiedenen Art ihrer Darstellung, zum Theil vielleicht auch aus der Gegenwart von etwas verschiedenen, spurenweise vorhandenen Beimengungen der zu ihrer Darstellung angewandten Chemikalien erklären (vergl. hierzu weiter unten Abschnitt g.).

Jene bereits bekannten Krystalliten, welche aus Calciumcarbonat und bestimmbarer Mengen von organischen Substanzen bestehen, werden auf S. 504 erwähnt.

c. Das Auftreten der Scheiben. Die Untersuchungs-methode.

Wie bereits aus dem unter b. Mitgetheilten hervorgeht, bilden sich die Scheiben bei der Ausscheidung von Calciumcarbonat sowohl durch Wechsellagerung als auch durch Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen. Beide Methoden der Ausscheidung habe ich bei meinen bisherigen Krystallisationsversuchen angewendet, allein, abgesehen von orientierenden Versuchen, nur unter Anwendung grösserer Mengen der Lösungen. Bei Anwendung der Wechsellagerung wurde die Vermischung der sich

umsetzenden Salze durch Diffusion herbeigeführt¹⁾. Hierdurch wurde bedingt, dass bei diesen Versuchen nicht die Anfangs- und Zwischenstadien der Ausscheidungen untersucht werden konnten, sondern nur das nach Beendigung der Umsetzung durch Diffusion vorliegende Product. Dasselbe wurde stets von Scheiben frei befunden. Bei denjenigen Versuchen jedoch, bei denen Calciumbicarbonatlösungen verdunsteten, wurden die Ausscheidungen in ihren verschiedenen Stadien geprüft. Hierbei hatte im Gegensatz zu der Beobachtungsmethode von Vogelsang an Stelle eines einzigen Präparates, welches unter dem Mikroskope das Calciumcarbonat abscheidet, eine Reihe von Präparaten zu treten, welche den Ausscheidungen derselben Lösung in entsprechenden Zeitabschnitten entnommen wurden. Durch den langsameren Verlauf der Ausscheidung bei der letzteren Methode, sowie durch die hierbei auftretenden grösseren Dimensionen der Scheiben werden die Beobachtungen ungemein erleichtert, und durch die Reihe der Präparate die einzelnen Entwicklungsstadien des Niederschlages fixirt.

Einige besondere Versuche, bei denen Tropfen von Bicarbonatlösung auf Objectträgern unter dem Mikroskope verdunsteten, zeigten in Uebereinstimmung mit Vogelsang's Beobachtungen²⁾, dass den Ausscheidungen aus Bicarbonatlösungen keinerlei gelatinöse Vorstadien vorangehen. Auch rein kugelige Gebilde entstehen bei diesen Ausscheidungen nicht. Es tritt daher bei der Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen das Calciumcarbonat nur in der Form von Krystallen und Scheiben auf.

In Uebereinstimmung mit Rose's Angaben³⁾ fanden sich nur in den unmittelbaren unter der Oberfläche der Lösungen entstandenen Ausscheidungen neben den Krystallen auch Scheiben vor. Die Ausscheidungen an den Glasflächen der Krystallisirgefässe bestanden ausschliesslich aus Krystallen. Falls die von Rose bei seinem zweiten Diffusionsversuche erwähnten Scheiben⁴⁾ mit den hier besprochenen identisch sein sollten, so würden dieselben die einzige, durch ganz besondere Verhältnisse bedingte Ausnahme von dieser Regel bilden.

Von den zur Erzeugung des Calciumcarbonatniederschlags verwendeten und den bei zahlreichen Versuchen abstehtlich als Lösungsgenossen zugesetzten Substanzen hat sich das Auftreten der Scheiben völlig unabhängig erwiesen. Wird derselbe Krystallisationsversuch mit Substanzen wiederholt, die denselben chemischen Präparaten entnommen sind, so treten unter sonst gleichen Verhältnissen die Scheiben in nahezu oder völlig

1) Vergl. Theil I, diese Zeitschr. 31, 419 und Theil IV, diese Zeitschr. 34, 383.

2) Vogelsang, Die Krystalliten S. 32 u. 33.

3) Vergl. oben S. 480.

4) Vergl. oben S. 480.

gleicher Weise auf. Stammen hingegen die, so weit nachweisbar, chemisch reinen und identischen Substanzen von verschiedenen Ausgangsmaterial, so zeigt die Ausscheidung in Bezug auf die Scheiben ein anderes Verhalten. Es lässt sich jedoch nicht verkennen, dass, je sorgfältiger gereinigte Reagentien angewendet werden, die Scheiben in einer um so geringeren Anzahl auftreten und häufig auch ganz fehlen.

Im Allgemeinen entstehen die Scheiben gleichzeitig mit den ersten Krystallen und bilden, wenn sie überhaupt vorhanden sind, in der Regel einen völlig zurücktretenden Bestandtheil der Ausscheidung. Meist sind die Scheiben zwischen den Krystallen so ungleichmässig vertheilt, dass in Ausscheidungen, welche Scheiben enthalten, beim Durchmusteren mit dem Mikroskop in weitaus den meisten ein Gesichtsfeld von etwa 0,2 qmm bildenden Flächen keine Scheiben angetroffen werden, während andere von diesen Arealen Scheiben aufweisen, welche, in allerdings seltenen Fällen, bis zu 40 % der Individuenzahl der Ausscheidung erreichen. Wird wenige Tage (höchstens fünf) nach Einschütten einer Bicarbonatlösung in eine Krystallisirschale die zuerst entstehende Ausscheidung entfernt, so ist die nunmehr entstandene zweite Ausscheidung zuweilen reicher an Scheiben als die erste Ausscheidung. Dies war auch bei jener Lösung der Fall, mit welcher Rose experimentirt hat¹⁾. Doch tritt diese Erscheinung keineswegs immer ein, sondern, wie eben gesagt, nur zuweilen, und zeigen die am besten gereinigten Präparate auch bei der zweiten Ausscheidung häufig gar keine Scheiben. Der Feststellung der näheren Umstände, unter denen die zweite Ausscheidung mehr Scheiben aufweist, wie die erste, ist der Abschnitt I. (S. 497) gewidmet.

Bei Ausscheidungen, bei denen nur farblose Krystalle auftreten, sind auch die eventuell auftretenden Scheiben ausnahmslos ungefärbt. Diese ungefärbten Scheiben waren in ihren Formen keineswegs völlig constant und hatten in den bisher von mir beschriebenen Versuchen ebenfalls ausnahmslos die seltsame Eigenschaft, in kurzer Zeit wieder zu verschwinden. In demjenigen Stadium der Ausscheidung, welches bei den bisher von mir veröffentlichten Verdunstungsversuchen als Ergebnis beschrieben werden musste, waren die anfangs mitunter vorhandenen farblosen Scheiben längst nicht mehr vorhanden. Von längerer Dauer erwiesen sich jedoch gefärbte Scheiben, die in solchen Ausscheidungen auftraten, welche neben ungefärbten Krystallen auch gefärbte Krystalle bezw. garbenförmige Aggregate lieferten. Bei diesen Versuchen waren in dem als Ergebnis anzusehenden Stadium die gefärbten Scheiben zuweilen noch vorhanden²⁾.

1) Vergl. oben S. 480.

2) Vergl. Theil IV, diese Zeitschr. 24, 388.

d. Entwicklung und Eigenschaften der farblosen Scheiben.

Besonderer Versuch zur Feststellung der Formwandelung und des Verschwindens der Scheiben.

Versuch 55.

Als mir gleich bei Beginn meiner Versuche über die Krystallisation des Calciumcarbonates vor sechs Jahren die scheibenförmigen Krystalliten entgegneten, erkannte ich wohl, dass die Vollständigkeit meiner Untersuchung verlange, die Natur dieser Scheiben näher zu erforschen. Allein es fehlte mir an einem Ausgangsmaterial, mit welchem ich genügend sicher eine an Scheiben reiche Ausscheidung durch Verdunstung von Calciumbicarbonat hätte herstellen können. Aus der Beobachtung der sich zwar häufig, aber stets unerwartet vorfindenden Scheiben konnte ich zu keiner Vorstellung über deren Wesen gelangen. Da gelangte ich vor ungefähr zwei Jahren zufällig in den Besitz eines zur Untersuchung der Scheiben geeigneten Rohmaterials.

Um der Mühe der sehr umständlichen und bei meinen Versuchen immer wieder erforderlich werdenden Darstellung von chemisch reinem Calciumcarbonat¹⁾ künftig überhoben zu sein, liess ich dasselbe versuchsweise in einer chemischen Fabrik darstellen. Das mir übersandte Präparat sah rein weiss aus, hatte jedoch im hohen Grade den specifischen Geruch der Droguerien an sich. Das Mikroskop liess erkennen, dass das Präparat aus Kalkspathkrystallen und aus Scheiben bestand. Die ersteren waren bis 0,036 mm gross, und traten an Individuenzahl sehr zurück, überragten jedoch etwas an Masse über die nur einen Durchmesser von höchstens 0,016 mm erreichenden Scheiben. Die chemische Analyse ergab 0,24 % Magnesia. Andere Verunreinigungen wurden nicht aufgefunden. Insbesondere war das Präparat völlig frei von Chloriden und Sulfaten. Eine Probekrystallisation der zusatzfreien kohlensauren Lösung dieses Präparates ergab neben Rhomboëdern von Kalkspath sehr zahlreiche farblose scheibenförmige Krystalliten. Somit war das Präparat als reines Calciumcarbonat nicht zu gebrauchen. Desto besser eignete sich dasselbe jedoch zur Darstellung von Scheiben.

Versuch 56. Durch Wasser, in welchem eine grössere Menge des eben beschriebenen Präparates suspendirt worden war, wurde drei Tage lang bei 7° C. ein kräftiger Strom Kohlensäure geleitet. Die hierdurch entstandene Lösung enthielt 1,309 g Calciumcarbonat und 0,886 g Magnesiumcarbonat im Liter. Diese Lösung wurde in Portionen zu je 700 ccm je 400 Mal in einem 2-Liter-Kolben kräftig durchgeschwenkt und dann in

1) Vergl. Theil I, Versuch 3, diese Zeitschr. 21, 444.

grossen Schalen zur Krystallisation gestellt. Wenige Minuten nach dem Einschütten der Lösung in die Schalen begann sich Calciumcarbonat an der Oberfläche der Lösung anzuscheiden und spielte sich die Entwicklung und das Verschwinden der Scheiben in etwa vier Wochen ab. Die Temperatur im Krystallisationszimmer schwankte während dieser Zeit zwischen 5° und 8° C. Am Ende der ersten Woche wurde die zu einer engmaschigen Decke erstarrte Ausscheidung unter der Wasseroberfläche einer der Schalen abgehoben und auf einen Gehalt an Magnesium untersucht. Es liess sich jedoch kein Magnesium nachweisen.

Mit den ersten Rhomboëdern zugleich und von gleicher Grösse, aber an Individuenzahl dieselben zunächst ganz beträchtlich übertreffend, erschienen bei Versuch 55 Krystalliten, welche die Anfangsstadien der Scheiben darstellten. Bald entstanden noch zahlreiche Rhomboëder, bis sich nach ein paar Stunden die Anzahl der Rhomboëder zu jener der Scheiben etwa wie 2 : 5 vertiehl. Von da an kamen an jenen Theilen der Oberfläche der Lösungen, an welchen die Ausscheidung ungestört verlief, Neubildungen von Rhomboëdern und Scheiben kaum noch vor.

In dem Dasein der Schalen liessen sich vier Perioden unterscheiden: drei Perioden des Wachstums und eine Periode der Auflösung.

Die erste Periode der Scheiben wird durch Fig. 2a repräsentirt. Keines dieser Gebilde hatte die Gestalt einer Kugel, sondern, sowie sie jene Grösse erlangten, bei welcher sie mit den besten Linsen eben deutlich gesehen werden konnten, ähnelten sie einem abgeplatteten Rotationsellipsoide, welches an seinem Aequator von einem senkrecht abstehenden scheibenförmigen Rande umgeben wird. Der Uebergang der Oberfläche des Ellipsoids in jene des Randes wurde durch eine Krümmung von minimalem Radius vermittelt. Fig. 2a stellt ein derartiges Gebilde auf einem Pole liegend dar. Die beiden ringförmigen Contouren dieser Ansicht entsprachen in der Natur niemals genau Kreislinien, wenn auch mitunter die Annäherung an Kreislinien beträchtlicher war, wie in der Figur. Besonders die äussere Contour ähnelte in der Regel mehr oder minder einem gleichseitigen Sechseck, jedoch auch diese Form wurde niemals vollkommen erreicht. Fig. 2c zeigt ein derartiges Gebilde auf den Rand gestellt und Fig. 2b in einer Zwischenlage. Die Stellung a möge mit »Flächenansicht«, die Stellung c mit »Profilansicht« bezeichnet werden, ferner in Anschluss an Rose der einem Rotationsellipsoide ähnliche Theil der vorliegenden Krystalliten mit »Kern«¹⁾. Der Kern der Scheiben entbehrte dauernd einer sichtbaren inneren Structur, der Rand erschien zuerst ebenfalls ohne solche. Anfangs wuchsen

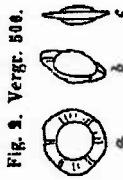


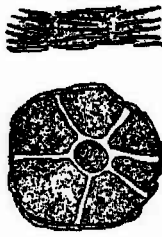
Fig. 2.
Vergr. 500.



Kern und Rand ungefähr gleichmässig, bis zu einem Durchmesser in der Flächenansicht von 0,04—0,02 mm. Währenddem wurden jedoch auf dem Rande allmählich radial gestellte Linien sichtbar, von denen schliesslich allermeist sechs, aber auch mitunter fünf oder sieben besonders hervortraten. Diese sechs Linien bildeten aber keineswegs Winkel von genau 60° miteinander, sondern vertheilten sich nur mehr oder minder gleichmässig über den Rand. Die Fig. 2 stellt diese bei Versuch 55 zwei Tage dauernde erste Entwicklungsperiode in ihrem Ausgangsstadium dar. Die Rhomboëder hatten inzwischen eine Grösse von im Maximum 0,03 mm erlangt.

Das Wachsthum der Scheiben in der zweiten und in der dritten Periode ihrer Entwicklung erstreckte sich überwiegend oder ausschliesslich auf den Rand, während der Kern im Wesentlichen oder völlig unverändert blieb. Das besondere Wachsthum des Randes begann damit, wie in der Profilsansicht Fig. 3b darzustellen versucht worden ist, dass sich derselbe in eine grössere Anzahl blumenblattähnlicher Gebilde zerlegte. Indem die mittleren Lagen dieser letzteren etwas über die beiden seitlichen herausragten, erhielten die Scheiben in der Flächenansicht (Fig. 3a) eine schmale äussere Umsäumung. Nunmehr wurde der Rand breiter, und von der in der vorigen Periode entstandenen Liniirung desselben blieben nur die meist zu sechs vorhandenen, besonders hervortretenden Linien übrig. Dem oberflächlichen Anblicke nach und nicht dem Wesen nach geschildert hatten sich jedoch inzwischen die sechs hervortretenden Linien allmählich zu breiten Bändern umgewandelt und sich durch ein den Kern umgebendes Band verbunden.

Fig. 4. Vergr. 300.



Diese Umsäumung des Kernes (vgl. Fig. 4a) war ebenso mannigfaltig wie unbestimmt, zwischen kreisrund und regelmässig-sechseckig stehend, ohne jemals das eine oder das andere vollkommen zu erreichen. Jene Sculpturen, welche den Eindruck der eben geschilderten Bänder hervortreten, bestanden aus entsprechenden Vertiefungen der Scheiben. Diese Vertiefungen waren wegen ihrer geringeren Dicke durch Heiligkeit vor den übrigen Theilen der Scheiben ausgezeichnet, was in Fig. 4a durch leichte Schraffirung der übrigen Theile der Scheiben angedeutet werden soll. Die von je zwei radialen Vertiefungen begrenzten Theile in der Flächenansicht der Scheiben können nichts anderes sein, als die oberste Lage jener blumenblattähnlichen Gebilde, welche die Figg. 3b und 4b von der Seite zeigen. Die Anzahl der Lagen dieser blumenblattähnlichen Gebilde nimmt allmählich zu. Fig. 4b lässt sechs Lagen derselben erkennen. Als Höchstbetrag wurden sechs Lagen gezählt. Die äussere Umsäumung des Randes blieb

1) Siehe oben S. 479.

während dieser fünf Tage dauernden zweiten Periode noch schmal, der Durchmesser der Scheiben in der Flächenansicht stieg jedoch im Maximum auf 0,08 mm, während gleichzeitig die Rhomboeder bis 0,44 mm Durchmesser erlangten.

Während der dritten und zugleich letzten Wachstumsperiode der Scheiben veränderte sich in der Flächenansicht derselben nur noch die äussere Umstümpfung. Die in der Seitenansicht mittleren Lagen der blumenblattähnlichen Gebilde vergrösserten sich in diesem Zeitabschnitte immer mehr in der Weise, dass ihre Ränder unter bzw.

über den Rändern der nächsten nach aussen zu gelegenen Lage hervorragten. Fig. 5 versucht, hiervon in der Flächenansicht eine Anschauung zu geben. Im Profil sehen diese Formen im Wesentlichen zunächst noch so aus, wie es Fig. 4b darstellt. Bei ihrer weiteren Entwicklung krümmten sich jedoch die über der obersten bzw. untersten Lage herausragenden blumenblattähnlichen Gebilde ziemlich stark nach oben bzw. unten, so dass dann der Flächenanblick der Scheiben einer halbgelbten Rose einigermassen ähnlich wurde. Hierbei stellte sich noch die seltsame Erscheinung ein, dass zahlreiche Scheiben ganz deutlich blumenblattähnlichen Gebilde nur nach einer Seite gekrümmt zeigten. Zwei oder drei Tage seit Beginn dieser Periode erreichten die Scheiben bei einem Maximaldurchmesser von 0,07 mm den Höhepunkt ihrer Entwicklung, während die gleichzeitige Maximalgrösse der Rhomboeder 0,42 mm betrug.

Nach einigen Tagen, in welchen wohl noch die Rhomboeder wuchsen, aber die Scheiben sich merklich gleich bitheten, trat die vierte Periode des Daseins der letzteren, ihr Zerfall, ein. Wie die Figg. 6a und 6b veranschaulichen sollen, lösten sich nunmehr in völlig regelloser Weise, bald vom Centrum und bald von der Peripherie aus, die Scheiben auf.

Hierbei erlangten die noch nicht aufgelösten Theile der Scheiben die in den Figg. 6a und 6b angegebene eigenenthümliche Oberflächenstruktur. Diese Structur vermag ich nur als radiär gestellte Aethügel zu deuten. Nach drei Wochen vom Anstellen des Versuches an gerechnet waren die Scheiben bis auf solche geringe Reste, wie Fig. 7 einen darstellt, aufgelöst. In diesem Zustande sind die ehemalige Flächen- und die ehemalige Profilansicht nicht mehr verschieden. Ohne den Zusammenhang zu kennen, würde man sicher derartige und noch kleinere Restchen, wie das in Fig. 7 dar-

Fig. 5. Vergr. 500.

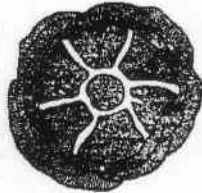
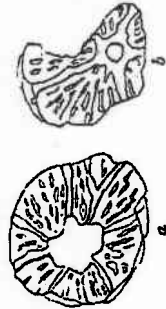


Fig. 6. Vergr. 500.



gestellte, als zum Formenkreise des so mannigfach gestalteten Staubes gehörig betrachten. Vier Wochen nach dem Ansetzen des Versuches liessen sich keinerlei Körperchen mehr mit Sicherheit als Reste von Scheiben erkennen, dieselben waren somit durch Auflösung verschwunden. Die Maximalgrösse der Rhomboeder war hingegen auf 0,44 mm gestiegen, und hatten dieselben hiermit ihr Wachsthum im Wesentlichen beendet.

Fig. 7.

Vergr. 500.



Erweiterung der vorigen Angaben durch anderweitige Beobachtungen.

Wenn auch die farblosen Scheiben im grossen Ganzen stets jenen Entwicklungsgang erkennen lassen, der bei Versuch 55 beschrieben worden ist, so treten doch bei den Scheiben, welche sich in den verschiedenen Ausscheidungen vorfinden, in Bezug auf die Einzelheiten der Form und besonders in Bezug auf die Zeitdauer der Entwicklungsphasen beträchtliche Verschiedenheiten auf. Diese Verschiedenheiten werden, wenigstens zum Theil, durch sehr geringfügige Umstände bedingt. Dies geht daraus hervor, dass sogar dieselbe Lösung, welche in zwei gleiche Theile getheilt in zwei gleiche Schalen in gleicher Weise zur Krystallisation gestellt wird, mitunter, besonders in Bezug auf die Zeit, in ihren Ausscheidungen Verschiedenheiten aufweist. Der von mir unternommene Versuch, diese Verhältnisse in ihren Einzelheiten und Ursachen klar zu legen, hat nur gezeigt, dass dies im Allgemeinen noch nicht möglich ist. Daher muss ich mich darauf beschränken, gleichsam anmerkungsweise einiges von dem zusammenstellen, was bei sieben Wiederholungen des Versuches 55 mit neuen Lösungen und bei anderen Temperaturen, bei den unten näher beschriebenen, ebenfalls wiederholten Versuchen 56—63, sowie bei den zufällig beobachteten Scheiben gefunden wurde.

Bei den mehr als 200 Verdunstungsversuchen, welche ich bisher ange stellt und zum Theil wiederholt ausgeführt habe, konnte ich mich jedesmal überzeugen, dass, falls Scheiben überhaupt auftreten, dieselben gleichzeitig mit den ersten Krystallen entstehen. Doch während die Bildung von Krystallanfängen noch längere Zeit (meist Stunden) fort dauert, ist dies bei den Scheiben nicht oder wenigstens in unvergleichlich geringerem Grade der Fall, so dass regelmässig während der ersten Stunden eine Verschiebung der relativen Anzahl der beiden Gebilde zu Gunsten der Krystalle eintritt. Hat sich bereits eine mehr oder minder netzartige Ausscheidungsdecke auf einer Lösung von Calciumcarbonat gebildet, was spätestens innerhalb 24 Stunden nach Beginn der Ausscheidung der Fall ist, so pflegen bei ungünstigem Fortgange der Ausscheidung neue Anfänge von Krystallen und Scheiben nicht mehr zu entstehen. Die einzelnen Scheiben derselben Ausscheidung vollführen ihre Formwandlung ziemlich gleichmässig. Nur wenige

Scheiben eilen in ihrer Entwicklung der grossen Menge beträchtlich voran, und nur selten bleibt eine Scheibe hinter den übrigen beträchtlich zurück.

Die bei Beginn der Ausscheidung eben erkennbaren, gleichzeitig entstehenden Krystalle und Scheiben besitzen stets während der ersten Stunden ihrer Entwicklung ungefähr gleiche Grösse. Doch bald entstehen nach zwei Beziehungen hin Unterschiede. Die einzelnen Krystalle pflegen so verschieden rasch zu wachsen, dass deren Minimal- und Maximalgrössen sich bei sehr vielen Ausscheidungen bald mindestens wie 1 : 40 verhalten, während die Scheiben meist ziemlich gleichmässig wachsen und höchstens im Verhältniss 1 : 2 in ihren Grössen schwanken. Die mittlere Grösse der Krystalle und der Scheiben bleibt sich auch nicht gleich, sondern es schwankt, von Fall zu Fall verschieden, der Mittelwerth der grossen Durchmesser der Scheiben etwa zwischen dem fünften Theile und dem Doppelten der mittleren Grösse der Krystalle. So oft das Verschwinden der Scheiben zur Beobachtung gelangte, so oft fand sich auch, dass die Krystalle während des Verschwindens der Scheiben ihr Wachsthum noch nicht abgeschlossen hatten, sondern weiter wuchsen.

Während die in Fig. 2 auf S. 486 angedeuteten Gebilde meist in irgend welchen »Zwischenlagen«, wie Fig. 2b eine darstellt, unter der Oberfläche der Lösung hängen, pflegen die Scheiben, insbesondere wenn sie vereinzelt auftreten, in ihren späteren Stadien (Fig. 3—5), allermeist ihre flache Seite der Oberfläche des Wassers parallel zu stellen. Nächstdem wird in späteren Stadien die zur Oberfläche des Wassers senkrechte Lage bevorzugt. Die schiefe Lage wird dann selten.

Die Scheiben der eventuell hervorgerufenen zweiten Ausscheidungen¹⁾ sind mit denjenigen der ersten Ausscheidungen vollkommen identisch.

Die Form der Scheiben zeigt stets denselben Typus und, soweit beobachtet, eine analoge Entwicklung. Von den auftretenden Abweichungen in den Einzelheiten der Form mögen nur zwei erwähnt werden. Die eine betrifft das Verhältniss zwischen der Grösse des Kernes und jener des Randes. Während bei einigen Ausscheidungen die Scheiben in dem in Fig. 4 dargestellten Stadium einen Kern besitzen, dessen Durchmesser kaum $\frac{1}{2}$ des Gesamtdurchmessers beträgt, steigt der erstere bei anderen Ausscheidungen bis zu $\frac{3}{4}$ des letzteren. Ferner heissen die blumenblattartigen Gebilde der Scheiben mancher Ausscheidungen, wie z. B. jener des Versuches 55, bis zu ihrem Verfall, auch bei Anwendung eines Mikroskopes mit homogener Immersion, ungegliedert, während in anderen Fällen

¹⁾ Ueber die mitunter an Scheiben reicheren zweiten Ausscheidungen vergl. S. 484 und S. 497.

diese Gebilde bereits bei der Betrachtung mit Trockenlinsen sich deutlich aus concentrisch gestellten kleinsten Stäbchen zusammengesetzt erweisen.

Wenn auch die Scheiben auf den verdunstenden Lösungen beim Grösserwerden aneinander und an die Krystalle anwachsen, so wurden doch Gebilde, welche den in Fig. 4 auf S. 482 neben einfachen Scheiben dargestellten Verwachungen gleichen, nicht aufgefunden.

Die Entwicklung der Scheiben erreicht nicht jedesmal das durch Fig. 5 versinnbildlichte Stadium. Sehr häufig tritt bereits nach längerem oder kürzerem Verharren in dem in Fig. 4 angedeuteten Stadium der Verfall ein. Die absolute Grösse, welche die Scheiben vor ihrem Verfall erreichen, beträgt in beiden Fällen, soweit beobachtet, überhaupt höchstens 0,08 mm, bei den meisten Ausscheidungen aus concentrirten Lösungen jedoch höchstens 0,06—0,07 mm. Für die einzelnen Scheiben derselben Ausscheidung schwankt diese Grösse (der grösste Durchmesser) zwischen dem angegebenen und kleineren Werthen, welche nur sehr selten bis zur Hälfte des Maximums der betreffenden Ausscheidung herunter gehen. In Bezug auf die Grösse der Scheiben in Ausscheidungen aus verdünnteren Lösungen vergl. auf S. 497 die Versuche 56—59.

Die Zeit, in welcher die Scheiben die Stadien ihres Dassins durchlaufen, ist sehr wechselnd, und scheint hierbei neben anderen Umständen besonders die Temperatur und die Menge der gegenwärtigen Kohlensäure einen bestimmenden Einfluss auszuüben. Wärme und Mangel an Kohlensäure beschleunigen die Entwicklung, so dass bei etwa 20° C. die Scheiben in der Ausscheidung einer kräftig geschüttelten Calciumbicarbonatlösung bereits in drei Tagen den Höhepunkt ihrer Entwicklung zu erreichen pflegen. Umgekehrt wird der einmal eingetretene Vorgang der Auflösung der Scheiben durch geringe Temperatur und Gegenwart von Kohlensäure beschleunigt. Ausserdem lösen sich die Scheiben um so schwieriger wieder auf, je mehr von denselben zugegen sind. Lässt man dieselbe Lösung von Calciumcarbonat in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in zwei Portionen sowohl unausgeschüttelt, als auch ausgeschüttelt sich mit einer Ausscheidung bedenken, so entstehen im ersten Falle unvergleichlich weniger Scheiben, und verschwinden dieselben auch rascher wieder. Höhere Temperatur und Mangel an Kohlensäure hemmen die Auflösung der Scheiben. Dies kann sich soweit steigern, dass die Scheiben vielleicht nicht völlig verschwinden, wie dies in dem folgenden Falle beobachtet wurde. Eine hoch concentrirte und stark ausgeschüttelte Lösung ergab bei 22° C. sehr rasch eine an Scheiben auffallend reiche Ausscheidung. Die nach einigen Tagen in üblicher Weise eintretende Auflösung der Scheiben blieb jedoch noch etwa einem Monat bei dem in den Figg. 6a und 6b dargestellten Stadium für die Dauer (ein Jahr lang beobachtet) merklich stehen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass der Auflösungsvorgang wegen der

grossen Menge von Scheiben und der geringen Menge von freier bzw. halbgebundener Kohlensäure noch unvollendet war, als die letzte Menge der halbgebundenen Kohlensäure in die Atmosphäre entwich¹⁾.

Von der Mutterlauge getrennt, als trockenes Präparat, zeigen die Scheiben, soweit die Beobachtung reicht, keinerlei Veränderungen mehr. Auch das von Rose erkannte Vorkommnis von Scheiben in der Natur²⁾ beweist die Stabilität der nicht im kohlenensäurehaltigen Wasser befindlichen Scheiben.

Das Verhalten der Scheiben zwischen gekreuzten Nicol'schen

Erismen.

Die das Anfangsstadium der Scheiben darstellenden, in Fig. 2 abgebildeten Körperchen brechen bereits, wie alle Entwicklungsstadien der Scheiben, das Licht doppelt. Bei gekreuzten Nicols sind die lebhaftesten Interferenzfarben der Scheiben (in gewissen Lagen) von den lebhaftesten Interferenzfarben von gleich grossen Kalkspathkristallen nicht merklich verschieden. Die auf einem Pole ruhenden ellipsoförmigen Körperchen sind, so lange sich noch keine radiäre Linirung des Randes derselben eingestellt hat, zwischen gekreuzten Nicols vollkommen dunkel und bleiben es auch beim Drehen des Objectisches. In den übrigen Lagen macht sich die Doppelbrechung bemerkbar, und tritt die Ausbschung ein, wenn die Axe des Ellipsoides einem der Nicolhauptsschnitte parallel liegt. Allmählich bedeckt sich nun, wie oben S. 487 erwähnt, der Rand der Scheibe mit radiären Streifen. Hiermit verbindet sich eine Aenderung des optischen Verhaltens des Randes der Scheibe in der Flächenansicht (Fig. 2a, 3a, 4a, 5) in der Weise, dass sich allmählich die für Centralschnitte von Sphärolithen charakteristischen Polarisationserscheinungen einstellen. Das Centrum der sich herausbildenden Sphärolithpolarisation ist der Mittelpunkt des Kernes der Scheibe. Der Kern selbst wird aber von dieser Polarisation nicht mit ergriffen und bleibt bei gekreuzten Nicols stets dunkel. Diese sphärolithische Polarisation ist völlig unabhängig davon, ob die Formenwandlung der Scheiben bis zur Herausbildung der »blumenblattähnlichen« Gebilde fortschreitet, oder nicht, und tritt bei den blumenblattähnlichen Gebilden unabhängig davon ein, ob sich dieselben unter dem Mikroskope in ein Aggregat radiär gestellter Stäbchen auflösen lassen oder nicht. Von der Seite gesehen (Fig. 3b und 4b) zeigen die blumenblattähnlichen Gebilde Interferenzfarben und löschen aus, wenn ihre Flächenerstreckung einem Nicolhauptsschnitte parallel gerichtet ist. Die sphärolithartigen Polarisationserscheinungen behalten die Scheiben auch während ihres Zerfallens bei.

¹⁾ Ueber die Zeitdauer der Auflösung vergl. jedoch auch S. 498 unter »Auflösung«.

²⁾ Vergl. oben S. 479.

Ueber den Einfluss der Lösungsgesesse auf die Krystallisation etc. Theil V. 493

Eine für die Beurtheilung der sphärolithischen Polarisation wesentliche Beobachtung enthält der entsprechende Theil des Abschnittes e. auf S. 495.

Die chemische Zusammensetzung der Scheiben.

Meine Beobachtungen bestätigen vollkommen die oben unter a. mitgetheilten Untersuchungen Rose's, wonach die Scheiben, soweit dies die übliche chemische Analyse erkennen lässt, aus wasserfreiem Calciumcarbonat bestehen.

Das spezifische Gewicht der Scheiben.

Um genügendes Material zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Scheiben zu erlangen, wurden vier Krystallirscheiben mit je 700 com geschüttelter Lösung beschickt. Die Lösung war aus dem bei Versuch 55 angewandten Präparate bei 17°—20° C. dargestellt worden und enthielt 4,2 g Calciumcarbonat im Liter als Bicarbonat gelöst. Zur Abwehr des bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes so störenden Staubes wurden die Krystallirscheiben unter Glaslocken über Natronlauge von 10 % aufgestellt. Als bei 20°—22° C. bereits am dritten Tage die Scheiben das durch Fig. 5 dargestellte Stadium erlangt hatten, wurden die gesammten Auscheidungen durch Filtration von den Lösungen getrennt und ausgewaschen. Die Krystalle und die Scheiben waren sehr gleichmässig gemischt entstanden, und verhielt sich die Anzahl der Rhomböcker zu jener der Scheiben etwa wie 2 : 5. Anderweitige Auscheidungen, insbesondere garbenförmige Aggregate, waren nicht vorhanden.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah, wie in Theil IV¹⁾ S. 393 angegeben worden ist, und wurde von einer Reihe trüber Tage sehr begünstigt. Unter Anwendung des a. a. O. näher begründeten Schemas hat die Bestimmung folgendes Ergebniss geliefert:

Specifices Gewicht der Thalle'schen Lösung	Der bei diesem Gewichte neu ausfallende Theil der ursprünglich suspendirten Menge, ausgedrückt in abgesetzten Procenten	Ungelöstes Verhältniss der Anzahl der Rhomböcker zu jener der Scheiben
2,716	6	1 : 1
2,769	2	1 : 1
2,475	10	1 : 3
2,669	20	1 : 3
2,664	20	1 : 3
2,632	20	1 : 3
2,626	2	1 : 1

¹⁾ Diese Zeitschr. 1895, 24, 373 ff.

Diese Sonderung zeigt, dass die farblosen Scheiben in gleicher Weise wie die mit ihnen zugleich entstandenen Rhomboëder ein sehr schwankendes spezifisches Gewicht besitzen, und dass die Schwankungen des spezifischen Gewichtes beider Gebilde zwischen dieselben Grenzen fallen. In der Anzahl der Individuen in den einzelnen Sonderungsklassen ist jedoch der Unterschied vorhanden, dass, während circa drei Viertel aller Scheiben ein spezifisches Gewicht zwischen 2,678 und 2,652 besitzen, nur circa die Hälfte aller Rhomboëder in dieses Intervall gehört. Irgend ein unmittelbar sichtbarer Unterschied zwischen den schwersten und den leichtesten Rhomboëdern und Scheiben konnte nicht aufgefunden werden.

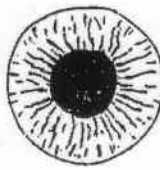
Das Hauptergebniss dieser Sonderung liegt darin, dass durch dieselbe nachgewiesen wird, dass das spezifische Gewicht der Scheiben jenem des Kalkpaths sehr nahe steht. Dieses stimmt mit dem Befunde Rose's¹⁾ überein.

e. Gefärbte Scheiben.

Bei dem bereits im Theile IV auf S. 388 erwähnten 217. Versuche sowie bei zwei anderen Versuchen, welche ebenfalls im Theile VIII beschrieben werden sollen, traten gefärbte Scheiben auf.

Form.

Da das Auftreten von Scheiben bei diesen Versuchen keineswegs erwartet wurde, und keinerlei Gründe vorlagen, die Anfangsstadien der bei diesen Versuchen auftretenden Ausscheidungen zu untersuchen, so wurden die Scheiben erst in dem durch Fig. 8 dargestellten Stadium angetroffen. Fig. 8 stellt eine derartige Scheibe in der Flächenansicht dar. Die Umgranzung des zwei Fünftel vom Flächendurchmesser einnehmenden Kernes schwankte wie bei den farblosen Scheiben zwischen einer Kreislinie und einem gleichseitigen Sechseck, die äussere Umgranzung des Randes war durchgehends einer Kreislinie genähert. Obgleich diese Gebilde bis 0,08 mm Durchmesser besaßen, hatten dieselben keine »blumenblattähnlichen Gebilde« (vergl. oben S. 487) entwickelt, und entsprach daher ihre Profliansicht der Fig. 2c. Der Rand war mit einem Geäder von mehr oder minder radiär gestellten unregelmässigen Stäbchen bedeckt, welche in Fig. 8 durch dunkle Linien angegeben wurden.



Die an allen Scheiben dem Wesen nach gleichmässig, der Intensität nach etwas verschieden auftretende Färbung wurde durch dieselbe Sub-

1) Vergr. oben S. 479.

stanz bedingt, welche die bei dem 217. Versuche und einigen anderen Versuchen auftretenden Krystalle und farbenförmigen Aggregate theilweise gefärbt hat. Daher gilt für den Farbbenton und für die Reactionen des Farbstoffes hier wörtlich dasselbe, was bereits in den betreffenden Abschnitten des Theiles IV¹⁾ gesagt worden ist. Diese dilut färbende Substanz war jedoch nicht von der Gesamtmass der einzelnen Scheiben gleichmässig aufgenommen worden. Bei stärkerer Vergrösserung zeigte sich, dass nur der Kern und die mehr oder minder radiär gestellten Stäbchen des Randes Farbstoff aufgenommen hatten, während die übrige Randfläche farblos geblieben war. Es bildeten somit die Stäbchen ein von einem gefärbten Kerne nach der Peripherie verlaufendes Geäder auf farblosem Grunde, wie Fig. 8 darzustellen versucht. Beim Einbringen der Scheiben in Theu-let'sche Lösung ging die gleiche Farbenänderung wie bei den farbenförmigen Aggregaten vor sich, und entstand das Farbbenton nach derselben Pleochroismus, welcher jedoch in der Art des Auftretens etwas verschieden war. Während die einzelnen Fasern der farbenförmigen Aggregate in jeder nicht zum Objectivische senkrechten Lage den a. a. O. beschriebenen starken Pleochroismus zeigten, und daher ein Gleiches von den radiären Stäbchen der Scheiben zu erwarten war, liessen diese Stäbchen in der Flächenansicht der Scheiben keinen Pleochroismus erkennen, sondern nur bei schiefen und senkrechter Stellung der Scheiben. In letzteren Lagen war der Pleochroismus, wie eigentlich im voraus anzunehmen, mit demjenigen der farbenförmigen Aggregate in der Weise identisch, dass der dem Objectivische parallele Maximaldurchmesser der Scheiben, welcher ja die Längsrichtung der radiär gestellten Stäbchen enthält, die Eigenschaften der krystallographischen Hauptaxe besass. Das Verhalten der radiär gestellten Stäbchen des Randes bei der Flächenlage der Scheiben ist zunächst kaum verständlich; am ehesten lässt sich noch an Superpositionserscheinungen denken.

Verhalten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen.

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen ergeben die gefärbten Scheiben bei schwachen Vergrösserungen denselben Anblick, wie die farblosen (vgl. oben S. 492). Bei 300facher und noch stärkerer Vergrösserung lassen jedoch die Scheiben im Flächenanblick (Fig. 8) erkennen, dass nicht nur der gefärbte Kern, sondern auch die farblosen Flächen des Randes dunkel bleiben, und dass die sphärolithartigen Polarisationserscheinungen in diesem Falle nur durch die Einwirkung der gefärbten Stäbchen auf das polarisirte Licht bedingt werden. Die einzelnen Stäbchen löschen zum Theil gerade, zum Theil unter verschiedenem Winkeln schief aus.

1) a. a. O. S. 393f. und 395f.

Auflösung.

Da ich die gefärbten Scheiben bei Versuchen auffand, deren Ausscheidungen bereits etwas über sechs Monate alt waren, innerhalb welcher Zeit die mir bis dahin bei anderen Versuchen vorgekommenen farblosen Scheiben sich längst wieder aufgelöst hatten, und da ferner die gefärbten Scheiben während einer zweiwöchentlichen Untersuchung eine Aenderung ihrer Form nicht merken liessen, so nahm ich an, dass sich die gefärbten Scheiben dauernd in ihrer Mutterlauge halten könnten. Die Ausscheidung an der Oberfläche der Lösung vom 247. Versuche wurde, als 6½ Monate seit Beginn des Versuches vergangen waren, wie Theil IV, S. 398 berichtet worden ist, von der Mutterlauge getrennt und zur Sonderung nach dem specifischen Gewichte verwendet. Als ich im 47. Monate ihres Alters die beiden anderen Ausscheidungen, welche auch gefärbte Scheiben enthielten, aber in der Mutterlauge verblieben waren, wieder durchsah, fand ich zu meinem grossen Erstaunen bei dem einen Versuche die Scheiben ebenfalls bis auf die letzte Spur verschwunden und bei dem anderen Versuche nur noch Stadien, wie solche die Figg. 6 und 7 angeben. Gegenwärtig, 28 Monate nach Ansetzen der betreffenden Versuche, sind auch in dem zweiten Versuche die Scheiben vollständig verschwunden. Es zeigen somit sicher auch die gefärbten Scheiben die Erscheinung, dass sie sich in ihrer Mutterlauge wieder auflösen, und ist daher die Annahme berechtigt, dass ihnen, wie den farblosen Scheiben, auch eine Formwandlung eigentümlich ist.

Specifisches Gewicht.

Ueber das specifische Gewicht der gefärbten Scheiben ist bereits gelegentlich des specifischen Gewichtes der garbenförmigen Aggregate im Theil IV, S. 398 berichtet worden. Wie aus den selbst mitgetheilten Einzelheiten der Sonderung, verglichen mit den entsprechenden Angaben der Sonderung der farblosen Scheiben hervorgeht, schwankt das specifische Gewicht der gefärbten Scheiben zwischen Grenzen, welche sowohl nach der Schwere, als nach der Leichtigkeit hin die Grenzen des specifischen Gewichtes der darauf untersuchten farblosen Scheiben etwas überschreiten. Trotzdem besteht das Hauptergebniss dieser Sonderung darin, dass auch die gefärbten Scheiben ein specifisches Gewicht besitzen, welches gleich demjenigen der farblosen Scheiben dem specifischen Gewichte des Kalkpathes sehr nahe kommt. Der geringe Mehrbetrag, den im Allgemeinen das specifische Gewicht der gefärbten Scheiben vor jenem der ungefärbten Scheiben aufweist, erklärt sich, wie a. O. für die garbenförmigen Aggregate näher entwickelt worden ist, aus der Einwirkung der Thoulétschen Lösung auf den in den gefärbten Scheiben enthaltenen Farbstoff.

I. Die Abhängigkeit des Auftretens der Scheiben von dem Gehalte der Lösung an Calciumbicarbonat.

Versuche 56—63.

Wie bereits S. 484 und S. 490 erwähnt worden ist, kommt es zuweilen vor, dass nach Abheben der ersten Ausscheidung, welche sich an der Oberfläche einer verdunstenden Calciumbicarbonatlösung gebildet hatte, eine zweite Ausscheidung entsteht, die reicher an Scheiben ist, als die erste. Es ist sehr nahe liegend, hieraus mit Rose (S. 480) zu schliessen, dass sich die Scheiben unter sonst gleichen Verhältnissen vorzugsweise in weniger concentrirten Lösungen bilden. Dies zahlenmässig festzustellen, war der ursprüngliche Zweck der Versuche 56—63.

Versuche 56—63. Unter Anwendung der bei Versuch 55 erwähnten Lösung wurden durch Zusatz von kohlensäurefreiem destillirtem Wasser acht Lösungen von folgenden Gehalten von Calciummonocarbonat im Liter hergestellt: 4,00 g (Versuch 56), 0,80 g (57), 0,60 g (58), 0,50 g (59), 0,40 g (60), 0,30 g (61), 0,20 g (62) und 0,10 g (63). Diese Lösungen wurden nach je ein- hundertmaligem Umschwenken in einem 2-Liter-Kolben bei 5^a—8^o C. zur Krystallisation gestellt. Bei sämtlichen acht Versuchen schied sich Grundrhomboëder aus, welche in Bezug auf Grösse und Habitus vollkommen mit dem übereinstimmten, was bei der Untersuchung der Krystallisation des Calciumcarbonates aus sogenannten verdünnten Lösungen Theil II, S. 224 anlässlich der Versuche 34—50 mitgetheilt worden ist. Scheiben traten jedoch nur bei den Versuchen 56—59 auf, also bei einem Gehalte von 0,50 g im Liter und mehr. Bei einem Gehalte von 1,00 g und 0,80 g hatte, verglichen mit Versuch 55 (Gehalt 1,34 g), die Anzahl der Scheiben noch keine merkbare Einbusse erlitten, ihre Maximalgrösse war jedoch auf 0,04 bzw. 0,03 mm gegen 0,07 mm bei Versuch 55 herunter gegangen. Bei den Versuchen mit 0,60 g und 0,50 g Gehalt waren nicht mehr in jeder ein Gesichtsfeld unter dem Mikroskope bei 300facher Vergrösserung füllenden Fläche der Ausscheidungen Scheiben aufzufinden, sondern es waren dieselben nur ab und zu und dann meist spärlich, nur an wenigen Stellen reichlich ausgeschieden. Zugleich war die Maximalgrösse der Scheiben auf 0,025 mm herunter gegangen. Die Erscheinung des Verschwindens der Scheiben zeigten die Versuche 56—59 in völlig gleicher Weise wie Versuch 55. Bei den Versuchen 60—63, also denjenigen mit einem Gehalte von 0,40 g und weniger, traten Scheiben überhaupt nicht auf.

Der Annahme, unter welcher sie begonnen worden waren, völlig entgegen, beweisen die Versuche 56—63, dass die Verdünnung der Lösung von Calciumbicarbonat die Bildung von Scheiben keineswegs befördert, sondern dass Lösungen, welche im concentrirten Zustande Scheiben liefern,

durch genügende Verdünnung diese Eigenschaft verlieren. Mit diesem Ergebnisse stimmt auch die von mir Theil II, S. 249 beschriebene Ausscheidung aus Tropfen von Calciumbicarbonatlösung überein. Doch dürfte, wie unten S. 504 gezeigt werden wird, dieser Zusammenhang zwischen der Bildung der Scheiben und dem Gehalte der Lösung an Calciumbicarbonat nur mittelbar zu Stande kommen.

Als ich nunmehr alte Einzelheiten jener Versuche, bei denen an Scheiben reichere zweite Ausscheidungen aufgetreten waren, nochmals durchging, stellte sich Folgendes heraus. Alle Lösungen, welche kräftig ausgeschüttelt in die Kristallisirschalen gegossen worden waren, lieferten gleich in den ersten Ausscheidungen die höchste Anzahl der Scheiben. Die zweiten Ausscheidungen dieser Lösungen waren merklich ärmer an Scheiben oder auch frei davon. Theile derselben Lösungen, welche zu den oben erwähnten Versuchen gedient hatten, jedoch ungeschüttelt, mit Kohlensäure vollgesättigt zur Kristallisation gestellt worden waren, lieferten in den ersten Ausscheidungen nur einen Bruchtheil (beispielsweise ein Fünftel) der Anzahl der Scheiben in den geschüttelten Lösungen. Wird jedoch die erste Ausscheidung einer derartigen Lösung nach ein paar Tagen abgenommen, so tritt die Bildung einer an Scheiben reichen zweiten Ausscheidung ein¹⁾. Diese Erscheinungen führen zu der Annahme, dass, wenn auch die übrigen Umstände auf das Entstehen von Scheiben hinwirken, dieser Vorgang doch nur unterhalb einer gewissen Grenzmenge von Kohlensäure an dem betreffenden Orte der Lösung vor sich gehen kann. — Lösungen, welche durchgeschüttelt in der ersten Ausscheidung keine Scheiben ergeben, thun dies auch in der zweiten Ausscheidung selbst dann nicht, wenn diese Lösungen undurchgeschüttelt zur ersten Kristallisation gestellt worden sind.

5. Versuch, das Entstehen und die Auflösung der Scheiben zu erklären.

Bei einem Versuche, das Entstehen und die Auflösung von einer besonderen Art Kristalliten zu erklären, ist es nicht nötig, von einer bestimmten Vorstellung von dem Wesen der Kristalliten auszugehen. Denn gleichviel, ob die Kristalliten z. B. gewissermassen als Kristallembryonen oder als irgendwie anders geartete Gebilde betrachtet werden, ihr wechselvolles Auftreten (im Sinne vom Abschnitt c.) kann nur durch die Annahme verständlich erscheinen, dass dessen Verschiedenheiten durch wechselnde

¹⁾ Darüber, dass Neubildungen von Individuen, also auch von Scheiben, in den etwa einen Tag alten und älteren ungestörten Ausscheidungen nicht mehr auftreten, vgl. oben S. 489.

äussere Ursachen bedingt werden. Es sind daher bei dem beabsichtigten Versuche die physikalischen und die chemischen Verhältnisse bei der Bildung der Kristalliten in Betracht zu ziehen.

Die physikalischen Verhältnisse, unter denen sich das Calciumcarbonat zum Theil in der Form von Kristallen, zum Theil von Scheiben ausscheidet, sind durchaus identisch mit denjenigen, bei welchen unter Anwendung anderer chemischer Präparate das Calciumcarbonat ausschliesslich die Form von Kristallen annimmt. Hieraus ist zu folgern, dass das Auftreten der Scheiben nicht durch physikalische Verhältnisse bedingt wird. Es bleibt daher nur die Annahme von chemischen Verschiedenheiten der betreffenden Lösungen übrig, also die Annahme, dass das Entstehen der Scheiben durch einen Lösungsgenossen oder eine Gruppe von Lösungsgenossen verursacht wird.

Wie bereits oben S. 483 erwähnt, hat sich jedoch das Auftreten der Scheiben von der nachweisbaren Zusammensetzung der mittelst der gegenwärtig üblichen Analysen für chemisch rein befundenen Reagentien vollständig unabhängig erwiesen. Auch der geringe Gehalt an Magnesiumbicarbonat, welchen die bei den Versuchen 55—64 verwandten Lösungen besaßen (vergl. oben S. 485), ist keineswegs die Ursache des Entstehens der Scheiben, indem alle anderen Lösungen, aus denen Scheiben entstanden sind, magnesiumfrei befunden wurden, und der Einfluss des Magnesiumcarbonates auf die Kristallisation des Calciumcarbonates sich in völlig anderer Weise äussert¹⁾. Somit ist für den Augenblick noch nicht zu hoffen, den durch das Entstehen der Scheiben angezeigten Lösungsgenossen auf analytischem Wege unmittelbar aufzufinden.

In den Theilen III und IV der vorliegenden Abhandlung ist der Einfluss von färbenden Substanzen besprochen worden, welche sich in minimalen Mengen dem Calciumcarbonat molekular einlagern und hierbei eine beträchtliche Wirkung auf die Wachsthumsgeschwindigkeit (Theil III) oder auf die Gestaltung (Theil IV) des Calciumcarbonates äussern. Streng genommen handelt es sich hierbei gar nicht mehr um reines Calciumcarbonat bzw. um reine Kalkspathsubstanz, sondern um molekulare Gemische von vorherrschenden Kalkspathmolekeln mit einer minimalen, zur Zeit noch nicht quantitativ bestimmten Menge von Farbstoffmolekeln. Die in den Theilen III und IV niedergelegten Erfahrungen, sowie die in dem vorliegenden Theile beschriebenen Eigenschaften der Scheiben legen in ihrer Gesamtheit die Annahme nahe, dass auch die Scheiben aus einem derartigen Molekulargemische bestehen. Daher beschäufigte ich mich sehr eingehend mit der Frage, ob die als »farblos« beschriebenen Scheiben neben

¹⁾ Meine Versuche über den Einfluss des Magnesiumcarbonates auf die Kristallisation des Calciumcarbonates werde ich in einem besonderen Theile dieser Abhandlung beschreiben.

alkalisch vielleicht doch eine durch ihre Färbung nachweisbare Substanz enthalten. Jedoch die Untersuchung der als farblos bezeichneten Scheiben in Wasser, α -Bromnaphthalin und Thoullet'scher Lösung, sowie die Behandlung der Scheiben in Thoullet'scher Lösung mit Ammoniak¹⁾ liess unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Totalreflexion des ordentlichen und des ausserordentlichen Strahles, sowie unter ständigem Vergleich mit gleich grossen Spaltungstückchen von Isländer Doppelspath keinen Anhalt für die Annahme auffinden, dass ein Farbstoff zugegen sei. Nun aber giebt es keinen Grund, anzunehmen, dass sich nur Farbstoffe anderen Substanzen molekular einlagern können, im Gegentheil, es sind Molekulargemische farblosler Substanzen sehr wohl bekannt. Daher nehme ich an, dass die Bildung der Scheiben durch die Gegenwart minimaler Mengen einer farblosen, in Wasser löslichen Substanz bedingt wird, welche gleich den in den Theilen III und IV beschriebenen Farbstoffen die Eigenschaft besitzt, sich in Calciumcarbonat, welches in der Ausscheidung begriffen ist, molekular einzulagern und in demselben anzureichern.

Ist diese Annahme richtig, so kann eine aus einem Calciumcarbonatpräparat bereitete Lösung in reinem kohlensturehaltigen Wasser nur dann Scheiben ausscheiden, wenn das betreffende Präparat neben dem Calciumcarbonat auch jene durch die Scheiben angezeigte Substanz enthält. Da nun diese Substanz nach der obigen Annahme mit dem Calciumcarbonat ein Molekulargemisch bildet, und dieses letztere die Form der Scheiben annimmt, so muss geschlossen werden, dass ein Calciumcarbonatpräparat nur dann durch Auflösung in reinem kohlensturehaltigen Wasser und Verdunstung der erhaltenen Lösung Scheiben liefern kann, wenn es selbst zum Theil aus Scheiben besteht. Diese Folgerung schliesst jene ein, dass in der Ausscheidung höchstens ebenso viele, jedoch nie mehr Scheiben auftreten können, als im Ausgangspräparat vorhanden waren. Da ferner durch die Anreicherung der angereichen Substanz in den neu entstehenden Scheiben diese Substanz wohl zum grossen Theile, aber kaum vollständig der Lösung wieder entzogen werden kann, so ist weiter zu folgern, dass sich in der neuen Ausscheidung weniger Scheiben bilden, als sich im Präparat vorgefunden hatten. Diese Folgerungen finden sich in den Thatsachen vollkommen bestätigt. Dasjenige Präparat, welches mir zur Zeit scheibefreie Ausscheidungen liefert, ist auch selbst frei von Scheiben, während das scheibenliefernde Präparat der Versuche 55—63, wie oben S. 485 erwähnt, der Anzahl der Individuen nach ganz überwiegend aus Scheiben besteht. Die Ausscheidungen aus den Lösungen der Versuche 55—63 sind ferner sämtlich weniger reich an Scheiben, als ihr Ausgangsmaterial, ja die Ausscheidungen der Versuche 60—63 sind sogar scheibefrei.

1) Vergl. Theil III, diese Zeitschr. 34, 374, 376, und Theil IV, ebenda, 395.

Die letztere Thatsache, dass eine im concentrirten Zustande Scheiben liefernde Lösung durch Verdünnung mit reinem Wasser die Fähigkeit, Scheiben entstehen zu lassen, verliert, wird geradezu erst durch die obengemachte Annahme verständlich. Wie im Theil II, Abschnitt b¹⁾ ausführlich dargelegt worden ist, sind ja die sogenannten concentrirten und die sogenannten verdünnten Calciumcarbonatlösungen in Bezug auf das auskrySTALLISIRENDE Calciummonocarbonat gleichmässig gesättigt, und liegen keinerlei Ursachen vor, der Gegenwart von mehr oder minder Calciumbicarbonat einen weitgehenden Einfluss zuzuschreiben. Die Qualität der Ausscheidung einer reinen Calciumbicarbonatlösung wird somit durch Zusatz von Wasser nicht verändert. Anders jedoch eine Lösung, welche neben Calciumcarbonat noch einen Lösungsgenossen enthält, der einerseits durch seine Zumischung zum Calciumcarbonat die Scheibenbildung bedingt, andererseits in einer gewissen Concentration zugegen sein muss, um sich aus der Lösung austretend in das Calciumcarbonat einlagern zu können. Der Einfluss dieses Lösungsgenossen wird ersichtlich bei fortschreitender Verdünnung der Lösung schwächer und hört schliesslich ganz auf. Der wegen seiner Farbe exact beobachtbare Lösungsgenosse, welcher Theil III, Abschnitt b²⁾ beschrieben worden ist, liefert ein Beispiel, welches die Möglichkeit der hier angenommenen Eigenschaften eines Lösungsgenossen beweist.

Ausser durch die eben erwähnten Thatsachen wird die Annahme, dass die Scheiben Molekulargemische seien, noch dadurch wesentlich unterstützt, dass bereits zahlreiche Krystalliten dargestellt worden sind, welche aus quantitativ bestimmbarer Antheilen von Calciumcarbonat und farblosen organischen Substanzen bestehen. Hierher gehören vor allem jene höchst interessanten Körper, welche Harting³⁾ dargestellt und beschrieben hat. Diese von Harting selbst als Krystalliten angesehenen Gebilde entstehen dadurch, dass in gallertähnlichen organischen Substanzen, denen zum Theil Wasser zugesetzt worden ist, durch Diffusion die Wechselfersetzung von löslicher Calciumcarbonat liefernden Salzen herbeigeführt wird. Als organische Substanzen hat Harting Hühnerweiss, Gelatine, Schweineblut, Rindgalle u. s. m. angewendet. Die Mengen der organischen Substanzen, welche sich dem Calciumcarbonat bei Harting's Versuchen beigemischt hatten, betragen in den vier durch Analyse näher bestimmten Fällen 7,15%, 10,8%, 6,3% und 13,2%. Trotzdem liessen diese Ge-

1) Diese Zeitschr. 1894, 22, 312.

2) Diese Zeitschr. 1895, 24, 374.

3) P. Harting, Recherches de Morphologie synthétique sur la Production artificielle de quelques Formations calcaires organiques. Verhandlungen d. kon. Akad. v. Wissenschaften. Amsterdam 1872, 13, 4. — Als ich Theil IV schrieb, diese Zeitschr. 24, 378, war mir diese in den verbreiteten Repertorien nicht aufgeführte Abhandlung noch unbekannt.

bilde ihren Bestand aus zweierlei Substanzen keineswegs durch sichtbare Inhomogenität erkennen, und lagen somit Molekulargemische vor. Der Form nach kommen einige dieser Gebilde den »Scheiben« sehr nahe und fast alle gehören mit denselben dem gleichen Formentypus an: sie haben in der Flächenansicht eine rundliche Umgrenzung und bestehen aus einem in der Mitte gelegenen rundlichen Kerne, der von einem Rande umgeben ist, welcher die Polarisationserscheinungen eines Sphärolithen zeigt. Dess sich bei dem Behandeln der Harting'schen Krystalliten mit verdünnten Säuren nur das Calciumcarbonat sogleich löst, während die organischen Substanzen als mehr oder minder zusammenhängende Massen von der Form der Krystalliten zum Theil dauern, zum Theil nur für kurze Zeit erhalten bleiben, dürfte wohl nicht die Annahme eines Molekulargemisches ausschliessen, sondern ebenso zu erklären sein, wie die von Ambronn und Le Blanc¹⁾ beobachtete Bildung jenes Gerüstes von Baryum- und Bleinitrat mit einer gesättigten Lösung von Baryumnitrat ungelöst zurückbleibt. Dass das hierbei an Stelle des Mischkrystalles tretende Gerüst von Baryumnitrat nicht, wie Ambronn und Le Blanc meinten, in dem Mischkrystalle bereits vor dem Lösungsproceß vorhanden war, sondern sich erst in Folge der besonderen Löslichkeitsverhältnisse während der Auflösung des Mischkrystalles aus molekular eingelagertem Baryumnitrat bildet, haben bereits Küster²⁾ und Brauns³⁾ gezeigt. Bei der Auflösung der Harting'schen Krystalliten tritt an Stelle der Sättigung der Lösung bei den Versuchen von Ambronn und Le Blanc der Uebergang der betreffenden organischen Substanzen aus dem Zustande der Löslichkeit in denjenigen der Coagulation. Ausserdem spricht noch für die Bildung der Scheiben in Folge der Gegenwart einer Beimischung die bereits oben S. 484 citirte Angabe Vogelsang's: »Die Menge und Grösse der letzteren (der scheiben- und kugelförmigen Gebilde) nimmt zu, wenn man der Lösung etwas Gelatine hinzusetzt.« Wie wenig organische Substanz bereits genügt, um bei solchen sich als starre Körper auscheidenden Substanzen, denen sie sich molekular einlagern können, die Bildung von Krystalliten hervorzurufen, ist noch unerforscht, doch erscheint in Rücksicht auf die in den Theilen III und IV beschriebenen Farbstoffe der Analogieschluss berechtigt, dass bereits minimale Mengen genügen, um merkliche Wirkungen hervorzurufen.

1) H. Ambronn und M. Le Blanc, Einige Beiträge zur Kenntniss der isomorphen Mischkrystalle. Ber. d. math.-phys. Classe d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig. 1894, 473.

2) F. W. Küster, Ueber das Wesen isomorpher Mischungen. Zeitschr. f. physik. Chem. 1895, 16, 535.

3) R. Brauns in seinem Referat über die oben erwähnte Abhandlung von Ambronn und Le Blanc im Neuen Jahrbuch für Min. etc. 1896, 1. Ref. 266.

Dass die Gegenwart des von den Scheiben angezeigten Lösungsgemessens nicht alle individualisirten Massen derselben Ausscheidung gleichmäÙig beeinflusst, sondern dass die Scheiben neben unbeeinflussten Krystallen auftreten, entspricht vollkommen der Art der Einwirkung der Lösungsgemessen überhaupt¹⁾.

Dass sich die Scheiben nur unmittelbar unter der Oberfläche der Lösungen und nicht auch an den Wänden der KrystallisationsgefäÙe bilden²⁾, wird durch das Zusammenwirken der beiden Ursachen erklärt, dass erstens sich die Scheiben nur unterhalb einer gewissen Grenzmenge von Kohlensäure in der Lösung zu bilden vermögen³⁾, und dass zweitens eine bereits vorhandene Ausscheidung unter gleichbleibenden Verhältnissen die Neubildung von Individuen verhindert⁴⁾. Da die Abnahme des Kohlensäuregehaltes der Lösung durch Diffusion der Kohlensäure in die Luft hervorgerufen wird, so sinkt der Kohlensäuregehalt der Lösung zuerst unmittelbar an ihrer Oberfläche und vermag hier jenen eben erwähnten Grenzwert zu überschreiten, ehe sich bei höheren Kohlensäuregehalten eine reine Krystallausscheidung gebildet hat. Deshalb gelangen bei sonst günstigen Verhältnissen unmittelbar unter der Oberfläche Scheiben zur Entwicklung. Den eigenthümlichen Gleichgewichtszuständen zwischen Calciummonocarbonat, Calciumbicarbonat, freier Kohlensäure und Wasser entsprechend, ist der Zerfall von Calciumbicarbonat zu Monocarbonat und freier Kohlensäure nicht nur eine Function der vorhandenen Menge Kohlensäure, sondern auch des Gehaltes der Lösung an Calciumbicarbonat selbst⁵⁾. Deshalb ist es möglich, dass an Orten der Lösung, welche nicht an der Oberfläche liegen, die Ausscheidungen bereits bei einem höheren Gehalte an Kohlensäure beginnen, als der Grenzwert für die Scheibenbildung beträgt. Die an den Wänden der KrystallisationsgefäÙe auf diese Weise vor Ueberschreitung jenes Grenzwertes entstandenen und somit scheibenfreien Ausscheidungen verhindern nun an den von ihnen eingenommenen Orten aus der zweiten der oben angegebenen Ursachen mit der Neubildung von Individuen überhaupt auch jene von Scheiben. — Da die im Theile III⁶⁾ beschriebenen diluirten gefärbten Kalkpathkrystalle genau das gleiche Auftreten wie die Scheiben besitzen, so ist anzunehmen, dass die Aufnahme jener diluirten Substanz durch die Kalkpathkrystalle unter denselben Bedingungen zu Stande kommt wie die Bildung der Scheiben. Daher möge der oben gegebene Erklärungsversuch auch auf die im Theile III beschriebene diluirte Färbung ausgedehnt werden.

1) Vergl. Theil I, S. 477, Theil III, S. 375 und Theil IV, S. 400.

2) Siehe oben S. 489.

3) Siehe oben S. 498.

4) Siehe oben S. 489.

5) Vergl. Theil II, Abschnitt b, diese Zeitschr. 1893, 22, 313.

6) Diese Zeitschr. 1895, 24, 156.

Die Erscheinung, dass die Scheiben sich allmählich wieder auflösen, während die gleichzeitig entstandenen Kalkspatkrystalle weiter wachsen, lässt erkennen, dass die Kalkspatsubstanz in der Molekularanordnung eines Krystalles schwerer löslich ist, als in der Molekularanordnung eines Krystalliten. Da nun, wie Wulff¹⁾ gezeigt hat, sich physikalisch inhomogene Krystalle leichter wieder auflösen wie physikalisch homogene, so liegt nahe, anzunehmen, dass in analoger Weise chemisch inhomogene Ausscheidungen leichter gelöst werden als chemisch homogene. Unter dieser Voraussetzung stimmt die Thatsache der Wiederauflösung der Scheiben mit der Annahme überein, dass dieselben Molekulargemische darstellen.

Das Auftreten von gefärbten Scheiben (s. oben S. 494) lässt erkennen, dass das in den Scheiben vorliegende Molekulargemisch eine Molekularanordnung von solcher Stabilität besitzt, dass die Hauptzüge dieser Anordnung durch den Hinzutritt einer gewissen Menge anderweiter Molekel nicht gestört werden.

h. Ergebnisse.

1. Die sich häufig beim Verdunsten von Calciumcarbonatlösungen neben Kalkspat ausscheidenden scheibeförmigen Krystalliten zeigen, so lange sie sich in der Lösung befinden, zunächst ein mit Formänderungen verbundenes Wachstum, welches sich allmählich verlangsam und dann zum Stillstande kommt. Hierauf lösen sich die scheibeförmigen Krystalliten allmählich wieder auf, während die Kalkspatkrystalle noch weiter wachsen.

2. Die vorliegenden Erfahrungen führen zu der Annahme, dass die scheibeförmigen Krystalliten aus einem Molekulargemische bestehen, welches von beträchtlichst vorwaltender Kalkspatsubstanz und einer an Menge vollkommen zurücktretenden, zur Zeit analytisch noch nicht nachweisbaren farblosen Substanz gebildet wird.

Tharandt, mineralogisches Institut der königlichen Forstakademie, August 1896.

Druckfehler.

Theil II, 24, S. 367 Zeile 3 v. u. statt »weichen dilut.« lies »welchen einige dilut.«
 Theil III, 24, S. 369 Zeile 14 v. u. statt »Lösungen« lies »Lösungsmittel.«
 Theil III, 24, S. 377 Zeile 13 v. u. statt »auflöser« lies »einleger«.
 Theil IV, 24, S. 383 Zeile 13 u. 11 v. u. statt »0,04«, »0,03« und »0,05« lies »0,4«, »0,3« und »0,5«.

Theil IV, 24, S. 388 Zeile 6 v. u. statt »Krystalle« lies »Aggregate«.
 Theil IV, 24, S. 388 letzte Zeile »0,8 mm« lies »0,08 mm«.

1) L. Wulff, Abhängigkeit der Wachsthumsgeschwindigkeit und Anätzbarkeit der Krystalle von der Homogenität derselben. Diese Zeitschr. 1891, 22, 473.

XXII. Das Wesen der Krystalliten.

Von

Heinrich Vater in Tharandt.

Bei dem Uebergange gelöster oder geschmolzener Substanzen in einen starren Aggregatzustand¹⁾ treten diese Substanzen nicht nur als amorphe Massen oder als Krystalle auf, sondern mitunter auch als mehr oder minder regelmässig gestaltete Körper, welche einerseits wegen ihrer Fähigkeit zu wachsen sicher nicht amorph sind, andererseits jedoch ebensowenig den Gesetzen der Krystallographie gehorchen. Diese letzteren, meist mikroskopisch kleinen Körper wurden von Ehrenberg²⁾, der ihnen wohl zuerst grössere Aufmerksamkeit zuwendete, zu jenen Gebilden gestellt, welche er mit »Morpholithe oder Krystalloide« bezeichnete. Vogelsang³⁾, der die umfassendste Monographie über jene kleinen Körper geschrieben hat, rechnet sie zu den von ihm »Krystalliten«⁴⁾ genannten Formen. Da Ehrenberg sich mit seinen »Morpholithen oder Krystalloiden« u. a. auch deshalb beschäftigt, um die Bildung der sogen. Augen- und Brillensteine zu erklären, so pflegen die Ausdrücke »Morpholithe oder Krystalloide« häufig als Synonyme für derartige Concretionen aufgeführt zu werden. Die Bezeichnung »Morpholithe«, welcher Ehrenberg selbst den Vorrang gab, hat keine weitere Anwendung gefunden. Das Wort »Krystalloid« hingegen hat leider noch einige andere Bedeutungen, als die von Ehrenberg eingeführte, erhalten. Graham⁵⁾ hat dieses Wort zur Bezeichnung jener Substanzen angewendet, welche in Gallerten in der gleichen Weise wie in reinem Wasser diffundiren, während Nageli⁶⁾ dasselbe als Namen für gewisse in

1) Die verschiedenen starren, physikalisch isomeren Modificationen derselben chemischen Verbindung fasse ich als verschiedene starre Aggregatzustände der letzteren auf.
 2) Ehrenberg, Ueber morphologische Bildungen etc., Journ. f. prakt. Chemie 1840, 21, 95. Die oben erwähnten Begriffe wurden S. 108 aufgestellt.

3) Hermann Vogelsang, Sur les Cristallites, Etudes cristallogénétiques. Arch. Néerland. 1879, 5, 156 und: Die Krystalliten, herausgegeben von Ferdinand Zirkel, Bonn 1873.

4) Nach F. Loeuwisonn-Lessing, Petrographisches Wörterbuch, Jurelew 1894, Artikel: »Krystalloide« rührt jedoch diese Bezeichnung von James Hall her. Keine der von mir nachgesehenen anderweitigen Literaturen erwähnt dies, und stehen mir die Abhandlungen von James Hall nicht zur Verfügung.

5) Th. Graham, Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, 121, 1.

6) Sitzungsberichte d. k. bayer. Akad. d. Wissenschaften, 1862, 2, 393.

Wasser quellbare, im Uebrigen jedoch krystallähnliche Einschlüsse von Pflanzenzellen vorschlug. Vogelsang hat unter »Kryсталloiden« nur eine besondere Formenreihe seiner »Kryсталlite« verstanden¹⁾, und wird ausserdem noch »Kryсталloide« als Synonym für »Pseudomorphosen«²⁾ gebraucht. Gegenwärtig wird das Wort »Kryсталloide« ganz vorwiegend in der von Graham eingeführten Bedeutung angewendet. Nächstdem wird jenes Wort jedoch auch häufig im Sinne Nagell's gebraucht, wobei dann die künstlich dargestellten entsprechenden Gebilde ebenfalls als »Kryсталloide« bezeichnet werden. »Kryсталlite« ist hingegen eindeutig geblieben und zur Zeit fast allgemein im Gebrauch.

Eine Definition des Begriffes »Kryсталlite« hat bisher nur Vogelsang gegeben. Dasselbe³⁾ lautet:

»Kryсталliten kann man alle diejenigen leblosen Gebilde nennen, denen eine regelmässige Gliederung oder Gruppierung eigenthümlich ist, ohne dass sie im Ganzen oder in ihren einzelnen Theilen die allgemeinen Eigenschaft-ten kryсталlisirter Körper, insbesondere eine regelmässige polyedrische Umgrenzung zeigen.«

Die letzterschienenen zusammenfassende Darstellung der Kryсталliten bilden wohl die jene Körper behandelnden Kapitel des hervorragenden Werkes von O. Lehmann über Molekularphysik. In Bezug auf die bisherigen Ansichten über das Wesen der Kryсталliten sei auf genanntes Werk verwiesen. Auf zahlreiche eigene Untersuchungen gestützt, ist Lehmann zu folgender Kritik gelangt⁴⁾:

»Nach den ausgeführten Betrachtungen, die wir über die Bildung von Sphärokryсталlen⁵⁾, sowie über die Bedingungen des »Aufzehrens« ange stellt haben, bedarf wohl die Ansicht, dass die »Kryсталloide«⁶⁾ einen von dem kryсталlinischen verschiedenen Zustand darstellen, welcher, wie die Nachfolger Ehrenberg's annahmen, eine Art Uebergang zwischen dem amorphen und dem kryсталlinischen Zustände bilde oder in Analogie mit der Entwicklung von Organismen embryonale Kryсталlgebilde darstelle, keine weitere Widerlegung.«

Der zweiten Hälfte dieser Kritik, welche aussagt, dass die Kryсталliten weder einen Uebergangszustand zwischen amorph und kryсталlinisch, noch embryonale Kryсталlgebilde darstellen, schliesse ich mich aus den von Lehmann angegebenen Gründen und aus eigener Erfahrung vollkommen an.

1) Vogelsang: Die Kryсталliten, S. 48.

2) So z. B. von J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie, Berlin 1897, S. 688. Vgl. auch F. Zirkel, Elemente der Mineralogie, 12. Aufl., Leipzig 1886, S. 139, Anm. 4).

3) Vogelsang, Sur les Cristallites, p. 169 und Die Kryсталliten, S. 5.

4) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, 686.

5) Sphärokryсталl = Sphärokryсталlit, wie weiter unten erwähnt wird.

6) Kryсталloide im Sinne Ehrenberg's = Kryсталliten nach Vogelsang.

Diese Aenderung in der Anschauung lässt jedoch eine etwas andere Umgrenzung des Begriffes »Kryсталlite« nothwendig erscheinen, als wie sie Vogelsang festgelegt hat. Die Definition des letzteren umfasst nach der Anwendung, welche ihr Urheber von ihr machte, zweierlei Gebilde. Die eine Art derselben besitzt eine Gestalt, welche nicht durch Wachsthum der starren Substanz selbst bedingt wird. Hierher gehören z. B. kugelförmige Klumpchen, die durch Erstarrung von ausgeschleuderten Tröpfchen entstehen. Diese Körper sind theils amorphe, theils kryсталlinische Pseudomorphosen nach den Tröpfchen u. dergl. Die andere Art besitzt jedoch eine Gestalt, welche genau wie diejenige der Kryсталle ein Ergebniss des Wachsthumes des starren Körpers selbst ist, so dass dieselben ebenso wie die eigentlichen Kryсталle der Definition des Begriffes »Kryсталlit« von O. Lehmann¹⁾ entsprechen. Da Vogelsang annahm, dass die von ihm »Kryсталliten« genannten Gebilde gewissermassen Krystallembrionen seien, so verfuhr er durchaus richtig, als er sowohl die erstarrten Tröpfchen u. dergl., als auch die im starren Zustande wachsenden krummflächigen Gebilde unter einem von dem Worte »Kryсталlit« abgeleiteten Namen zusammenfasste. Wenn jedoch die Ansicht, dass amorphe Körperchen durch allmähliche Umbildung in eintheiliche Kryсталle übergehen vermögen und ein nie fehlendes Vorstadium der letzteren darstellen, aufgegeben wird, so ist es angezeigt, entweder für »Kryсталlit« im alten Umfange ein anderes Wort zu wählen oder »Kryсталlit« enger zu umgrenzen. Den Zwecken der Petrographie ist das erste dienlicher, und hat daher v. Gumbel die Bezeichnung »Mikromorphit«²⁾ als Ersatz für Vogelsang's »Kryсталlit« vorgeschlagen. Für kristallographische Untersuchungen erscheint es jedoch angebracht, wie dies bereits ohne es ausdrücklich zu erwähnen, O. Lehmann und J. W. Retgers a. a. O. gethan haben, die Bezeichnung »Kryсталlit« beizubehalten und auf die mit der Fähigkeit zu wachsen versehenen krummflächigen Gebilde zu beschränken³⁾. Nur von den »Kryсталliten« in dieser eingeeengten Bedeutung ist im Folgenden die Rede.

In dieser letzteren Bedeutung ist auch »Kryсталlit« aufzufassen, wenn O. Lehmann in der ersten Hälfte der oben mitgetheilten Kritik der bisherigen Ansichten über das Wesen der Kryсталliten sagt, dass die Kryсталliten keinen von dem kryсталlinischen verschiedenen Zustand darstellen. Allein wenn auch die Kryсталliten mit den Kryсталlen die fundamentale Eigenschaft

1) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1886, 1, 292. — Die Eigenschaft der Kryсталle, unter geeigneten Umständen zu wachsen, ist bisher von Häuy, Mailard, Tschermak und O. Lehmann zur Definition der Kryсталle mit verwendet worden. Vgl. die Einzelaufgaben von J. W. Retgers, Zur Definition des Begriffes »Kryсталlit«, Neues Jahrb. f. Min. etc. 1893, 2, 167.

2) W. v. Gumbel, Geologie von Bayern, Kassel 1888, 1, 44.

3) Auf die Definition der Kryсталlitie gedachte ich in einer anderen Abhandlung zurückzukommen.

der Wachstumsfähigkeit theilen, und beide Formenreihen durch die allmählichsten Übergänge mit einander verbunden sind, so halte ich doch, im Gegensatz zu O. Lehmann, den Zustand der krummflächig umgrenzten Krystalliten mit jenem der ebenflächig-umgrenzten Krystalle nicht für vollkommen identisch. Vielmehr möchte ich versuchen, über das Wesen der Krystalliten zu einer Ansicht zu gelangen, welche sowohl die nahen Beziehungen als auch die Unterschiede zwischen beiden Formenreihen erklärt.

Die zahlreichen Übergangszustände zwischen vollkommen krystallinischer und typisch krystallinischer¹⁾ Entwicklung prägen sich stets in der Gesamtheit der Form der betreffenden Individuen aus. Die krummen Flächen mancher sonst normal ausgebildeter Krystalle sind keine normalen Bildungen und kommen als Übergangsformen zwischen krystallinischer und krystallinischer Gestaltung nicht in Betracht. Dies gilt auch für jene von Goldschmidt aus der Schaar derartiger krummer Flächen als »Übergangsflächen« herausgehobenen Gebilde. Goldschmidt sagt über dieselben u. a. Folgendes aus²⁾: »Zwischen den ebenen Flächen eines wohl ausgebildeten, in seinem inneren Bau nicht gestörten, auch durch äussere Störungen, als Verwachsung mit anderen Krystallen, Einfluss von sonstigen festen Nachbarn u. s. w., nicht influenzirten Krystalles finden sich häufig krumme Flächen.« Solche Flächen wollen wir Übergangsflächen nennen. Sie sind ebenso gut wie die ebenen typischen Flächen ausschliesslich das Product der Formentwicklung, wie sie sich durch Differenzirung der flächenbauenden Primärkräfte ergibt.« Diese Sätze sind an sich richtig. So liegen z. B. auch in den »abgerundeten Kanten« eines Theiles der bei meinen Versuchen 52—54³⁾ erhaltenen Kalkspatkrystalle »krumme Flächen« vor, welche den Annahmen Goldschmidt's genau entsprechen. Trotzdem sind die »Übergangsflächen« keine normalen Bildungen, sondern werden, wie die eben erwähnten Versuche beweisen, durch eine Stoffzufuhr zu den wachsenden Krystallen bedingt, welche so spärlich ist, dass sie zu einem normalen Aufbau der Krystalle nicht zulängig. Mit steigender Stoffzufuhr werden die »Producte der Formentwicklung« vollkommen ebenflächig und die aus Stoffmangel entstandenen krummen Flächen verschwinden.

Die Veranlassung zu diesem Versuche, das Wesen der Krystalliten zu erklären, haben mir jene Untersuchungen gegeben, welche ich in den

1) »Krystallinisch« möge hier »die Molekularanordnung der Krystalliten bezeichnend« bedeuten. A. de Laplace, Traité de Géologie, troisième édition, Paris 1832, S. 639 und 650, versteht unter »structure cristalliniques« den Aufbau der durch die Bildung von Krystalliten entglasenen Silicatgesteine. Diese beiden Anwendungen des Wortes »krystallinisch« entsprechen genau den beiden Anwendungen von »krystallinisch«.

2) V. Goldschmidt, Ueber krumme Flächen (Übergangsflächen). Diese Zeitschr. 1896, 26, 4.

3) Theil IV, diese Zeitschr. 1895, 24, 385 und Tafel VII, Figg. 3 u. 4.

Theilen III, IV und V meiner Abhandlung über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates mitgetheilt habe. Der Theil III¹⁾ handelt von dilut gefärbten Kalkspatkrystallen, welche, abgesehen von Einschlüssen, eine merklich normale Entwicklung aufweisen. Im Theile IV²⁾ werden »gerbenförmige und dergl. Aggregate« von Kalkspat beschrieben, welche unter dem Einflusse einer dilut färbenden Substanz an Stelle von normalen Kalkspatkrystallen entstanden sind. Die Bezeichnung »gerbenförmige und dergl. Aggregate« war im Anschlusse an Gustav Rose gewählt worden. Trotzdem diese »Aggregate« in mancher Hinsicht den Krystallen sehr nahe stehen, gehören sie doch wegen ihrer augenfälligen Abweichungen von »einer regelmässigen polyédrischen Umgrenzung« zu den Krystalliten, und zwar zu den »Sphärokrystallen« im Sinne O. Lehmann's³⁾. Da ich jedoch, wie oben bemerkt, in den Krystallen und den Krystalliten zwei Formenreihen sehe, welche trotz ihrer Übergänge von einander geschieden werden müssen, so möchte ich an Stelle von »Sphärokrystalle« die Bezeichnung »Sphärokrystallite« vorschlagen. Diese letztere Bezeichnung würde auch den von Cohen⁴⁾ hervorgehobenen Widerspruch mit den Thatsachen nicht besitzen, dass streng genommen die Sphärokrystalle genannten Gebilde (wenn man sie überhaupt als Krystalle deute!) als Aggregate und nicht als Einzelkrystalle betrachtet werden müssen. Die Entstehung lässt jedoch, wie Lehmann mit Recht hervorhebt, diese Gebilde als Individuen erscheinen. Als »Sphärokrystalliten« sind nun jene Gebilde ihrer Entstehung gemäss als Individuen zu betrachten, welche »eine regelmässige Gliederung« besitzen. Der Theil V⁵⁾ schliesslich handelt von scheibenförmigen Krystalliten, welche in keinerlei Weise an die Formen und die Art des Wachstums der Krystalle erinnern und typische Krystalliten darstellen.

Jede Substanz, welche in der Form von Krystalliten aufzutreten vermag, kann auch in Auscheidungen erhalten werden, deren Individuen von ihren ersten beobachtbaren Anfängen an während der gesammten Dauer ihrer Entwicklung und ihres Daseins dem Begriffe »Krystalle« entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Fall eintritt, wächst ausnahmslos mit der Reinheit der Substanz und des etwa angewandten Lösungsmittels. Es drängt sich daher der Schluss auf, dass die Bildung von Krystalliten an die Gegenwart von Substanzen geknüpft ist, welche ausser der auskrystallisirenden Substanz und dem Lösungsmittel bezw. ausser der auskrystalli-

1) Diese Zeitschr. 1895, 24, 366.

2) Diese Zeitschr. 1893, 24, 378.

3) Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik. Leipzig 1888, I, 379.

4) Vergl. O. Lehmann, a. a. O. Anmerkung.

5) Diese Zeitschr. 27, 477.

sirenden Substanz und dem Schmelzflusse derselben zugegen sind. Als der gleichen die Bildung der Krystalliten bedingende Substanzen kommen in Betracht: Verunreinigungen der Präparate, willkürlich zugesetzte Substanzen, etwa solche, welche die Lösung oder den Schmelzfluss verdicken sollen, eine vor der auskrystallisirenden Substanz entstandene geringe Menge einer abweichenden Modification derselben chemischen Verbindung oder eines chemisch äusserst nahe stehenden Körpers und dergleichen mehr. Die von den Krystallen so wesentlich abweichende Beschaffenheit der Krystalliten führt unter Berücksichtigung des oben Erwähnten zu der ferneren Annahme, dass die als Krystalliten einer gewissen Substanz bezeichneten Gebilde überhaupt nicht mit den Krystallen derselben Substanz Stofflich vollkommen identisch sind, sondern dass die eben erwähnten, die Bildung der Krystalliten bedingenden Substanzen mit in jene Ausscheldungen eintreten, welche sich als Krystalliten entwickeln. Da nun die Krystalliten physikalisch homogen sind, so handelt es sich bei denselben um molekulare Beimischungen. Diese Folgerungen führen zu den Ergebnissen: Jede chemisch homogene starre Substanz ist entweder amorph¹⁾ oder (allermeist) krystallinisch, jedoch niemals krystallinisch²⁾ und

Die Krystalliten sind niemals chemisch homogen, sondern stets Molekulargemische verschiedener Substanzen.

Wir sind gegenwärtig gewohnt, den krystallinischen Zustand unter dem Bilde eines geordneten Molekelhaufens zu beschreiben. Um dies Bild ausführen zu können, müssen wir Kräfte in den Molekeln annehmen, welche die Molekularanordnung bedingen. Diese Kräfte müssen wir für die Molekel der einzelnen Substanzen verschieden ansetzen, denn nur auf diese Weise vermögen wir die Verschiedenheit der geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle der verschiedenen Substanzen zu erklären. In einem Molekulargemische sind nun diese Kräfte ebenfalls wirksam. Wegen der Verschiedenheit der Kräfte der einzelnen Arten der sich mischenden Molekel treten diese Kräfte wenigstens theilweise in einen gewissen Widerstreit. Somit kann die Molekularanordnung eines Gemisches niemals mit der Anordnung einer der in der Mischung vorhandenen Substanzen absolut vollkommen übereinstimmen. Es entsteht daher in dem Gemische eine von den Anordnungen der sich mischenden Substanzen verschiedene Anord-

1) Da mit der Zunahme unserer Kenntnisse von der chemischen Zusammensetzung der amorphen Substanzen die Anzahl der letzteren, die als chemisch homogen betrachtet werden, ständig abnimmt, so ist es recht wohl denkbar, dass in Wirklichkeit keine der amorphen Substanzen chemisch homogen ist, sondern dass dieselben ausnahmslos Molekulargemische darstellen, zum Theil auch solche von verschiedenen Modificationen derselben chemischen Verbindung oder desselben Elementes.

2) Vgl. oben S. 504 und Anm. 1).

nung der Molekel. Dass diese resultirende Anordnung eine krystallinische sei, ist jedoch nicht zu vermuthen. Unsere Vorstellungen von der Krystallstructur bedingen unter anderem die Annahme, dass auf jeder Geraden, welche durch einen Krystall einer sogenannten Atomverbindung gelegt wird und drei oder mehr Molekeln desselben enthält, diese Molekeln gleichweit von einander entfernt sind. Für die Gleichheit der Abstände fehlt jedoch der Grund, wenn wir an Stelle der gleichartigen Molekeln einer chemisch homogenen Substanz die verschiedenartigen eines Gemisches substituiren. Im letzteren Falle sind vielmehr wegen der Verschiedenheit der Molekularkräfte die Abstände der Molekeln, welche in derselben Geraden liegen, verschieden. Dann ist jedoch die Molekularanordnung nicht mehr krystallinisch. Mit der Verschiedenheit der Molekularabstände treten an Stelle der Molekularebenen der Krystalle krumme Molekularflächen, welche sich je nach den näheren Umständen kaum merklich oder deutlicher von vollkommenen Ebenen unterscheiden oder auch jene Krümmungen aufweisen, welche den betreffenden Körper als typischen Krystalliten erscheinen lassen. Für den Einfluss einer Beimischung auf eine sich als starren Körper ausscheldende sogen. Molekularverbindung gilt eine vollkommen analoge Betrachtung.

Die Erfahrung zeigt nun, dass eine im grössten Uebergewicht vorhandene Substanz dem gesammten Gemische annäherungsweise ihre Molekularanordnung zu verleihen vermag, wie dies z. B. bei einem Theile der diluirt gefärbten Substanzen der Fall ist. Hierher gehören unter anderem die mit Campecheholzextract gefärbten Strontiumnitratkrystalle und die von mir im Theil III beschriebenen gefärbten Kalkspatkrystalle. Bei letzterem Beispiele ist auch näher ausgeführt worden, wie durch die Färbung eine Aenderung in dem Wachstume der Krystalle bedingt wird, was nur durch eine Aenderung im Molekularaufbau erklärt werden kann. Stehen sich die Molekularanordnungen der sich mischenden Substanzen sehr nahe, so ist auch die Molekularanordnung dieses Gemisches diesen beiden sehr ähnlich. Es entstehen auf diese Weise die isomorphen Gemische mit ihrer annäherungsweise rein krystallinischen Structur. Doch die selbst an den vorzüglichsten isomorphen Mischungen ausnahmslos auftretenden, im regulären Systeme besonders leicht nachweisbaren »optischen Anomalien« beweisen, dass die Structur der isomorphen Gemische thatsächlich mehr oder minder von der vollkommen krystallinischen Structur abweicht. Sind jedoch die Krystallisationskräfte der sich mischenden Substanzen wesentlich verschieden, und beruht keine dieser Substanzen über ein gewisses Maass hinaus über die anderen vor, so entfernt sich die Molekularanordnung und Gestalt der sich individualisirenden Mengen solcher Gemische soweit von der Gesetzmässigkeit der Krystalle, dass diese Individuen mit »Krystalliten« bezeichnet werden. Als Beispiele derartiger und ohne Weiteres erkennbarer Molekular-

gemische mögen gelten jene zahlreichen von Harting¹⁾ dargestellten Gebilde, welche aus Calciumcarbonat und 6,3—13,2% Eisweisstoffen bestehen, sowie die von mir im Theil IV beschriebenen »garbenförmigen Aggregate«. — Ausserdem sind bekanntermassen einige Molekulargemische amorph, worauf ich jedoch erst in einer späteren Veröffentlichung einzugehen gedenke.

Die letzteren Bemerkungen führen zu folgendem Satze:

Die starren Molekulargemische sind je nach ihrem Bestande und den Umständen ihrer Bildung amorph oder annäherungsweise kristallinisch oder kristallinisch.

Wird jedoch desjenige zusammengefasst, was im Vorstehenden über die Krystalliten im neu umgrenzten Sinne (vergl. oben S. 507) gesagt worden ist, so ergibt sich folgende Ansicht über das Wesen derselben:

Die Krystalliten sind starre Molekulargemische von zwei oder mehr Substanzen und erlangen durch die Krystallisationskräfte der letzteren mehr oder minder regelmässige Molekularanordnungen und somit bei freier Entwicklung auch ebensolche Formen. Die Molekularanordnungen und Formen der Krystalliten weichen jedoch wegen der Ungleichheit der Krystallisationskräfte der verschiedenen sich mischenden Substanzen von den entsprechenden Eigenschaften der aus gleichartigen Molekeln bez. Molekulargruppen aufgebauten Krystalle ab. Insbesondere treten an die Stelle der Molekularebenen der Krystalle bei den Krystalliten gekrümmte Flächen.

Schon mancher Forscher, vor allen Harting, wurde von den Krystalliten an organische Formen erinnert, und mit Recht. Wenn auch die Krystalliten leblos sind, wie die Krystalle, so theilen sie doch, im Gegensatz zu der ebenflächigen Umgrenzung der letzteren, mit den Organismen die krummflächigen Formen. Trotzdem wurden früher die Krystalliten in Folge der irrigen Annahme, dass sie Krystallembrionen seien, ihrem Formwerthe nach zwischen die amorphen Körper und die Krystalle gestellt, statt, wie ihnen gebührt, zwischen die Krystalle und die Organismen. Dieser letzteren Stellung entspricht jedoch die soeben aufgestellte Ansicht über ihr Wesen: Die Krystalliten haben mit den starren Theilen der Organismen gemeinsam, dass sie Molekulargemische sind, und dies ist die Ursache, warum beide Körperreihen gekrümmte Flächen aufweisen, wenn auch ihre Mischungsbestandtheile wohl ohne Ausnahme krystallisationsfähige Substanzen sind. Tharandt, mineral. Institut der kgl. Forstakademie, Sept. 1896.

¹⁾ P. Harting, Recherches de Morphologie synthétique sur la Production artificielle de quelques Formations calcaires organiques. Verhandlungen der kon. Akademie van Wetenschappen. Amsterdam 1873, 13, t. — Eine kurze Andeutung des Inhaltes dieser Abhandlung habe ich auf S. 504 f. von Theil V, diese Zeitschr. 27, 477 gegeben.

XXIII. Auszüge.

1. O. Mügge (in Münster): Ueber »reziproke« einfache Schiebungen an den triklinen Doppelsalzen $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ und Verwandten (N. Jahrb. f. Min. etc. 1894, 1, 106—109).

Wyrouboff hat an dem Doppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ zwei verschiedene Deformationen α) und β) beobachtet.

Die Deformation α) führt zu einer Zwillingbildung nach (010). Als Gleitfläche (rationale erste Kreisschnittenebene) tritt hier dieselbe Fläche $k_1 = \{010\}$ auf. Ferner ist für einfache Schiebungen eine »zweite Kreisschnittenebene k_2 charakteristisch (vergl. diese Zeitschr. 19, 501); diese erfährt die grösste Legenänderung, aber keine Verzerrung, ihre Durchschnittslinie mit der ersten Kreisschnittenebene steht senkrecht zu der in der Gleitfläche liegenden »Schiebungsrichtung σ_1 . Durch σ_1 gehend, senkrecht zur Schnittlinie beider Kreisschnittenebenen steht die »Ebene der Schiebung. Letztere bildet mit k_2 eine Schnittlinie σ_2 , welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie unter allen Richtungen durch die Deformation die stärkste Legenänderung erfährt. Die durch σ_2 bestimmte Zone, »Grundzone«, erleidet keine Verzerrung. Im vorliegenden Falle ist $\sigma_2 = \{010\}$, d. h. die Grundzone ist die Zone der Makroaxe. k_2 hat die Indices $\{5, 0, 436 \dots, 0, 1\}$; sie ist gegen $\{101\}$ unter $94^{\circ} 31'$ geneigt; längs derselben lässt sich das Messer am bequemsten einschieben.

Die Deformation β) liefert Zwillinge nach $\{010\}$, d. h. nach der b -Axe. Hier ist $\sigma_1 = \{010\}$, $k_2 = \{010\}$, längs k_2 muss also das Messer eingeschoben werden. k_1 ist $\{5, 0, 436 \dots, 0, 1\}$.

Bei dem Doppelsalz $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ lassen sich ganz analoge Schiebungen vornehmen. Die irrationale Fläche k_2 bei α), k_1 bei β) hat hier die Indices $\{0, 7873 \dots, 0, 1\}$.

Bemerkenswerth ist, dass hier, wie auch schon früher bei anderen Körpern beobachtet wurde, je zwei Umlegungen vorkommen, derart, dass die Kreisschnittebenen k_1 und k_2 und ebenso die Schiebungsrichtung σ_1 und die Grundzone σ_2 ihre Rollen vertauschen. Verf. schlägt vor, solche einfache Schiebungen »reziproke« zu nennen.

Ref.: J. Beckenkamp.

2. B. Hecht (in Königsberg): Ueber den Beweis von der Rationalität einer dreifachen Symmetrie¹⁾ (Ebenda 1895, 2, 243—252).

In einer früheren Mittheilung (Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen 1892. Referat diese Zeitschr. 24, 406) gab Verf. einen Beweis für den Satz: »dass es

¹⁾ Vergl. auch diese Zeitschr. 27, 389...