

Krystallogenetische Beobachtungen.

III. REIHE.

Von **Karl Ritter v. Hauer**,

Vorstand des chemischen Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt.

(Mit 1 Tafel.)

I.

Künstliche Formveränderungen an Alaunkrystallen.

Im Anschlusse an meine früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand sollen noch einige Formveränderungen, welche sich nach dem angeführten Verfahren erzielen lassen, beschrieben werden.

Bekanntlich tritt der Alaun häufig in der Form auf, dass zwei parallel gelegene Oktaëderflächen sehr vorherrschend sind. Oktaëder an denen eine Fläche überwiegt oder zwei nicht zu einander parallel gelegene, ferner mit drei oder vier sehr ausgedehnten Flächen sind Krystallbildungen, welche an der Alaunsubstanz theilweise selten, andererseits gar nicht beobachtet werden. Solche Formen, die mit Ausnahme der ersten in ihrer Unsymmetrie dennoch eine gewisse Regelmässigkeit zeigen, werden auf künstlichem Wege mit grosser Leichtigkeit zur Entstehung gebracht. Man erhält sie, wenn man vom Würfel ausgeht und diesem die betreffenden Flächen anschleift. Die fehlenden Oktaëderflächen treten dann alsogleich von selbst auf und bleiben natürlich sehr untergeordnet. Es entwickeln sich also in dieser Weise Combinationen des Oktaëders mit dem Würfel, dessen Flächen bei fortgesetzter Krystallisation successive in dem Masse verschwinden, als die von selbst auftretenden Oktaëderflächen sich mehr ausdehnen.

Bei diesen Krystallen ist bemerkenswerth, dass von den neu auftretenden Oktaëderflächen immer vier in ihrer Ausdehnung gegen die übrigen zurückbleiben; es sind die, welche zu den ange-

schliffenen Flächen nicht parallel stehen. Bei dem suspendirt erhalten des Krystalles in der Lösung, wie es in allen diesen Versuchen, um eine ungestörte Bildung nach jeder Richtung zu ermöglichen, geschah, musste vielmehr erwartet werden, dass die neu auftretenden Oktaëderflächen gleiche Stadien der Ausdehnung beibehalten würden. Wiederholte Beobachtungen zeigten aber dasselbe. Der Krystall näherte sich hiedurch immer mehr einer jener hemiëdrischen Formen, wie sie in meiner früheren Abhandlung beschrieben wurden, welche durch Weiterkrystallisirenlassen eines aus dem Würfel geschnittenen Tetraëders waren erhalten worden.

Betrachtet man indessen die hier stattfindende Thätigkeit der Krystallisation näher, so wird es leicht erklärlich, warum von den neu entstehenden Oktaëderflächen eine gewisse Anzahl sich rascher ausdehnt, und vier derselben in der Entwicklung zurückbleiben, und es stimmt dieser Vorgang mit vielen schon früher angeführten Beobachtungen überein. Die Alaunsubstanz besitzt nämlich die vorwiegende Tendenz beim Krystallisiren reine Oktaëder zu bilden. Es verschwinden bei fortgesetzter, ungestörter Krystallisation ausnahmslos alle Combinationsflächen; sowohl wenn sie künstlich waren hervorgerufen worden, als wenn sie von selbst auftretend vorkommen. Die Oktaëderflächen gewinnen sonach immer die Oberhand, und wo sie sich durch zum Verschwinden bringen secundärer Flächen ausdehnen können, geht dies weit schneller vor sich, als das gewöhnliche Wachsen des Krystalles im Ganzen. Fasst man nun die Gestalten in's Auge, welche entstehen, wenn dem Würfel zwei oder drei Oktaëderflächen angeschliffen werden, so können von den neu auftretenden entsprechend zwei und eine, anfänglich durch blosses Verschwinden lassen des Würfels sich entwickeln, während die übrigen durch die schon vorhandenen Oktaëderflächen in der Ausdehnung gehemmt sind.

Alle hier angeführten aus dem Würfel abgeleiteten Gestalten gehen sonach in eine regelmässige Combination des Doppeltetraëders (deren eines sehr untergeordnet ist) mit dem Hexaëder über. Die weiteren Entwicklungsstadien der Krystallisation bestehen darin, dass die Würfelflächen zunächst gänzlich verschwinden, wodurch das keilförmige Oktaëder entsteht. Die ungleiche Ausdehnung von je vier der Oktaëderflächen gleicht sich ferner successive aus, und der Krystall erlangt endlich wieder die Gestalt eines annähernd regel-

mässigen Oktaëders. Diese Herstellung der Symmetrie findet aber nur in den hier aufgeführten Fällen Statt; Oktaëder mit zwei sehr vorherrschenden, parallelen Flächen, wie es häufig durch freiwillige Bildung beobachtet wird, können durch fortgesetzte Krystallisation nicht mehr in eine symmetrische Form übergeführt werden, mag man dem Krystall was immer für eine Lage in der Lösung geben. Das Vorherrschen von zwei parallelen Oktaëderflächen scheint sonach in einer specifischen Krystallisationsneigung dieser Substanz begründet zu sein. Es stimmt dies mit der an vielen Salzen auftretenden Erscheinung überein, vorzugsweise gewisse Verzerrungen und Flächenbildungen zu entwickeln, die nicht immer durch sogenannte zufällige Umstände bedingt werden, sondern für die betreffende Substanz eine in der That charakteristische Eigenschaft sind.

Werden dem Oktaëder zwei entgegengesetzte Würfelflächen so weit angeschliffen, dass der Krystall hiedurch ein tafelartiges Ansehen bekommt, so treten die übrigen Würfelflächen von selbst auf, wie schon früher angeführt wurde. Die Selbstentstehung der vollständigen Combination findet um so gewisser Statt, je mehr die beiden Würfelflächen einander genähert werden. Diese heterogene Form kann der Krystall nicht erhalten und setzt sich gewissermassen in's Gleichgewicht. In der That kommt auch das Vorherrschen einer solchen partiellen Combination am Alaun von selbst nie vor, während ich sie an salpetersaurem Bleioxyde häufig beobachtete. Anders verhält es sich nun, wenn vier in einer Zone gelegene Würfelflächen so vorherrschend angebracht werden, dass diese partielle Combination als der Träger der Gestalt erscheint. Diese Form, die häufig am Bleiglanz beobachtet wird, erhält sich, ohne dass die fehlenden Würfelflächen auftreten.

Eine ganz eigenthümliche Metamorphose zeigt sich, wenn dem Oktaëder in ähnlicher Weise ebenso viele sehr ausgedehnte Dodekaëderflächen beigebracht werden. Diese Flächen erhalten sich nur kurze Zeit, die gewaltsam getrennten Oktaëderflächen breiten sich mit rapider Schnelligkeit gegen die Mitte des Krystalles aus, bis sie wieder in Berührung kommen. Schon aus früheren Beobachtungen ging hervor, dass sich die Dodekaëderflächen schwierig erhalten, und nur minder schnell verschwinden, wenn gleichzeitig die Combination mit dem Würfel vorhanden ist. Bei sehr grosser Ausdehnung derselben, wie im vorliegenden Falle, würde es indessen einer sehr

beträchtlichen Anlagerung von Krystallmasse erfordern, um die frühere Form gänzlich zu regeneriren. Das Verschwinden geschieht hier sonach in der Art, wie es die beigefügte Zeichnung Fig. 1 andeutet. Die Oktaëderflächen breiten sich nämlich von den Punkten *a, b, c, d* im Sinne der punktirten Linien keilförmig gegen einander aus und es bleiben die Würfel Flächen *e, f* stehen, welche fast die gleiche Ausdehnung der angebrachten Dodekaëderflächen haben. Es entsteht sonach die eben früher beschriebene Combination, die aber durch directes Anschneiden der Würfel Flächen war erhalten worden. Dieses Phänomen ist analog dem Verhalten des Oktaëders gegen den Würfel. Die Combination mit dem Dodekaëder ist aber eine für die Alaunsubstanz noch mehr heterogene Form und wird daher gewissermassen durch die Würfel Flächen verdrängt. Schneidet man statt vier nur zwei gleich ausgedehnte Dodekaëderflächen an, so entsteht in Übereinstimmung mit der eben beschriebenen Bildung ein Oktäeder in Combination mit vier halb so ausgedehnten Würfel Flächen.

Diese Krystallisationserscheinungen sind noch insoferne von Interesse, als sie einen Fall constatiren, in welchem künstliche Flächen beim Weiterkrystallisiren anfänglich fast gar nicht an Ausdehnung verlieren. Die Würfel Flächen verschwinden hier nämlich erst dann successive, wenn die Dodekaëderflächen gänzlich beseitigt sind. Die Thätigkeit in dieser Richtung ist so intensiv, dass alle aus der Lösung frei werdende Salzmasse sich dahin anhäuft.

Versuche, die Flächen des Pentagonal dodekaëders auf mechanischem Wege hervorzubringen, gaben ein entschieden negatives Resultat, während es, wie bekannt, durch chemische Mittel gelingt sie hervorzurufen.

Rudolph Weber führte neuerlichst an, dass es ihm durch einen Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Alauns gelungen sei diese Form entstehen zu sehen ¹⁾.

Diese Beobachtung ist indessen nicht neu, sie wurde schon im Jahre 1818 von Beudant gemacht und genau beschrieben ²⁾.

¹⁾ Poggendorff's Annalen, 109. Bd., S. 379.

²⁾ Annales des mines 1818. Er führte dort Folgendes wörtlich an: „Dans l'acide muriatique l'alun a présenté une forme, que je n'ai jamais obtenue d'aucune autre manière. La figure dominante de ces nouveaux cristaux est l'octaèdre passant au cube par le remplacement de ces angles solides; mais en outre il existe à chaque angle des facettes triangulaires, qui proviennent d'une loi de décroissement, que

Den Würfel als solchen zu erhalten gelang ebenfalls nicht, so wie überhaupt eine gänzliche oder partielle Unterdrückung der Oktaëderflächen nicht zu erzielen ist, also keine der anderen einfachen Formen des regulären Systemes. Die Gestalt, bei welcher die Oktaëderflächen am meisten unterdrückt werden können, ist die Combination mit dem Würfel, wo letzterer der Träger derselben ist.

Noch muss eine eigenthümliche Art erwähnt werden, in welcher sich Krystalle des Alauns durch Bildung von Flächen ersetzen, die einspringende Winkel bilden, ohne dass eine Zwillingsbildung vorhanden wäre. Von den mannigfaltigen Combinationen, welche auf diese Weise zur Entwicklung gebracht werden können, soll nur ein Beispiel angeführt werden, da dem Principe nach der Vorgang in allen Fällen derselbe ist, und die auftretenden verschiedenen Flächen unmittelbar nur von der Richtung und Dimension der angebrachten Schnitte abhängig sind. Alle bisher beschriebenen Formveränderungen hatten gewöhnliche Combinationsflächen hervorgebracht. Im vorliegenden Falle war der Zweck jene Metamorphosen zu beobachten, welche der Krystall beim Weiterwachsen erleidet, wenn Verletzungen nach einwärts zu geschehen. Die beigelegte Fig. 2 stellt einen solchen Krystall dar, wie er sich entwickelte nach dem ihm im Sinne der vier Pfeile gegen das Innere zu gerichtete Schnitte beigebracht wurden. Diese Bildung ist geeignet eine directe Bestätigung für die Ansicht zu geben, vermöge welcher man zwei mit einander verwachsene, und genau auf einander orientirte Krystalle nur als ein Individuum betrachtet.

Der obere verstümmelte Theil des Krystalles hatte sich bei seinem Wachstume anfänglich so verhalten, als ob er gänzlich isolirt gewesen wäre ¹⁾, was durch das Auftreten der unteren Oktaëderflächen daran constatirt wird.

M. Haüy n'a pas décrite dans cette substance, et qu'on ne retrouve que dans le fer sulfuré et dans le cobalt gris. Ces facettes appartiennent au *dodécaèdre pentagonal* , et donnent lieu à l'icosaèdre de la minéralogie, en se réunissant avec celle de l'octaèdre.“

¹⁾ Jedes abgebrochene Fragment eines Krystalles ergänzt sich nämlich wenn man es für sich weiter wachsen lässt in der Art, dass es seine Form beibehält, während alles zur früheren vollständigen Gestalt fehlende unmittelbar, in einer seiner Grösse entsprechenden Dimension sich daran lagert. Es bildet nicht den Centralpunkt des neu sich entwickelnden Krystalles, sondern nimmt in demselben die Stelle ein, die es an dem früheren inne gehabt hatte. Schneidet man z.B. die Spitze eines Oktaëders

Lässt man einen Krystall, an dem eine solche Spaltung erzwungen wurde, weiter wachsen, so zeigt sich in der That, dass die Trennung nur eine temporäre sei. Es verschwinden durch die fortgesetzte Krystallisation alle Flächen, welche die einspringenden Winkel gebildet hatten, und das Ganze wird wieder äusserlich von ununterbrochenen Flächen begrenzt, wird also wieder ein Krystall. Bekanntlich bildet der Alaun häufig von selbst ähnliche, säulenförmige Aggregate von mehreren ziemlich genau auf einander orientirten Krystallen, die ganz die gleiche Stellung, wie sie hier angedeutet wurde, haben; sie entstehen zumeist bei der Darstellung im Grossen. Ob indessen solche Gruppierungen vorkommen, wo die Lage der Krystalle so genau orientirt ist, dass wie oben eine Wiedervereinigung stattfinden könnte, ist fast zu bezweifeln, wenigstens nicht auf dem Wege rascher Krystallisation.

Bricht man einen Krystall in zwei oder mehrere Theile und klebt sie mittelst einer dünnen Harzschicht wieder zusammen, so wird hiedurch für die weitere Krystallisation keine Störung hervorgebracht; die sich darüber lagernden Schichten bilden zusammenhängende Flächen. Werden die Theile aber beim Zusammenfügen um ein geringes in ihrer früheren Lage gegen einander verändert, so wächst jeder Theil unabhängig für sich fort. Es entsteht eine entsprechende Anzahl theilweise über einander geschobener Krystalle, deren Entwicklung an den Seiten, wo sie sich berühren, zurückbleibt; eine Vereinigung in einem Krystall kann aber natürlich nicht mehr stattfinden ¹⁾. Strenge genommen sollte die Harzschicht selbst schon eine absolut genaue Stellung der Krystallstücke auf einander verhindern. Allein die Krystallflächen vermögen bis auf einen gewissen Grad Krümmungen anzunehmen, und erst bei stärkeren Verschiebungen wird die Einheit des Krystalles aufgehoben.

Alle diese letzteren Krystallisationserscheinungen geben einen directen Beweis, dass der Krystall nur ein mechanisches Gefüge von kleinen gleichgestaltigen Molecülen sei, die nach bestimmten Rich-

ab, und lässt diese weiter krystallisiren, so treten alsogleich die unteren Oktaëderflächen auf, und es entsteht bald ein vollständiger Krystall.

¹⁾ Diese Bildungen zeigen sich in gleicher Weise auch in einer der Substanz des Krystalles analogen Auflösung, während alle früheren Versuche sich auf das Fortwachsen in einer Lösung von Eisenalaun beziehen.

tungen an einander gelagert sind. Die durch die Krystallisation entstandene natürliche Cohäsion der Molecüle ist ohne Bedeutung, nur ihre Stellung gegen einander bedingt die Einheit des Krystall-Individuums ¹⁾).

In der That lässt sich ein Krystall daher auch förmlich künstlich aufbauen. Ich habe an solchen vom gewöhnlichen Alaun verschiedene Segmente abgeschnitten und an ihre Stelle entsprechende Fragmente von anderen Thonerde- oder Chromalaunkrystallen aufgeklebt, wodurch gar keine Störungen im Zusammenhange der sich darüber lagernden Schichten hervorgebracht wurde; nur muss die Zusammenfügung der Theile bezüglich der Orientirung auf einander mit grosser Genauigkeit bewerkstelligt werden.

Würde man einen Alaunkrystall in einer Art durchschneiden können, dass von der Masse nichts verloren ginge, so liesse sich durch Aufeinanderkleben der beiden Hälften in verwendeter Stellung, und weiter wachsen, ohne weiters ein Berührungszwilling künstlich erhalten. In ähnlicher Weise gelingt es indessen auch, wenn man zwei flache Oktaëder so weit abschleift, dass sie genau auf einander passen; nur muss dieses Abschleifen mit der Genauigkeit ausgeführt werden, dass das Niveau der Flächen dadurch nicht verändert wird.

Indem ich hiemit diese Reihe von Versuchen schliesse, will ich es dennoch unterlassen weitere theoretische Betrachtungen an die mitgetheilten Ergebnisse zu knüpfen, erstlich weil jene Schlussfolgerungen, die sich directe ergaben, schon im Verlaufe der Arbeit hervorgehoben wurden, ferner weil ich mit ähnlichen Versuchen wie die letztangeführten, namentlich an Krystallen aus anderen Systemen noch beschäftigt bin.

II.

Über den kubischen Alaun.

Über die Entstehung des sogenannten kubischen Alauns ist vielfach geschrieben worden. Es knüpft sich daran ein historisches Interesse,

¹⁾ Jedes Molecül, welches sich auf einen Krystall in nicht orientirter Stellung absetzt, gibt den Impuls zur Entwicklung eines neuen Individuums, welches nunmehr unabhängig von demselben weiter wächst, so weit die Berührungsstellen kein Hinderniss entgegensetzen.

insoferne es die erste Erfahrung ist, dass die Gegenwart einer Substanz in der Lösung einer anderen die Krystallgestalt der letzteren umwandeln könne, ohne gleichwohl in die Verbindung mit einzugehen, ohne also die chemische Constitution derselben zu verändern. Leblanc ¹⁾ beobachtete zuerst, dass der Alaun durch Hinzufügung einer Quantität des basischen Antheiles zur neutralen Lösung in Würfeln anschiesse. Bendant ²⁾ fand, dass sich dieselbe Erscheinung zeige, wenn man zur Lösung ein kohlen-saures Alkali oder borsaures Natron hinzufügt. Persoz ³⁾ erhielt Würfel, nachdem er die Lösung mit kohlen-saurem Kalk versetzt hatte. Mittheilungen über das Vorkommen von kubischen Krystallen im römischen Alaun machten d'Arcet und Peligot. Diesen bestimmten Angaben gegenüber führt Otto ⁴⁾ an, dass es ihm nie gelungen sei durch Hinzufügung eines Alkali zur Lösung Würfel zu erhalten.

In der That scheint die Entstehung derselben ausser des Zusatzes eines Bestandtheiles zur Lösung, durch welchen ihr Säure entzogen wird, auch noch von anderen Umständen abzuhängen, denn auch mir gelang es bei mehrmaliger Wiederholung aller hier angeführten Darstellungsweisen nie, das Auftreten von Würfeln beobachten zu können.

Kubischer Alaun wurden vielleicht solche Krystalle genannt, an denen mehr oder minder vorherrschende Combinationen mit dem Hexaëder entwickelt waren; Würfel aber, an denen die Oktaëderflächen vollkommen unterdrückt waren, sind wahrscheinlich niemals entstanden. Sehr entschieden dürfte das Resultat folgender Versuche dafür sprechen, die ich oftmals mit gleichem Erfolge wiederholte. Ich schnitt aus grossen Krystallen des käuflichen Kalialauns Würfel und hing sie in die gesättigte Lösung desselben Salzes, nachdem ein Alkali hinzugefügt worden war. Die Flächen wurden nun zwar in wirkliche Krystallflächen verwandelt, gleichzeitig treten aber auch immer alle Oktaëderflächen auf. Die Erscheinung war stets dieselbe, mochte man die Lösung mit wenig oder viel Alkali versetzen.

¹⁾ Seine Crystallotechnie. Paris 1802.

²⁾ Annales des mines 1818.

³⁾ Chimie moleculaire p. 386.

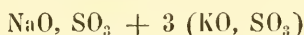
⁴⁾ Sein Lehrbuch III. Auflage, II. Bd., S. 378.

III.

Hexagonales schwefelsaures Kali.

Mitscherlich beschrieb Krystalle von schwefelsaurem Kali ¹⁾, erhalten bei der fabrikmässigen Aufarbeitung von Kelp in Glasgow, die eine andere Form hatten als das sonst gewöhnlich auftretende Salz, sie waren hexagonal und optisch einaxig, wonach geschlossen werden musste, das schwefelsaure Kali sei dimorph.

In neuerer Zeit wurde die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand wieder durch eine von Penny mitgetheilte Untersuchung gelenkt ²⁾. Er beschrieb ein unter dem Namen Plate-sulphate of Potash aus Kelp in Glasgow gewonnenes Salz, welches mit dem von Mitscherlich erwähnten identisch zu sein schien. Penny fand indessen, dass es nicht reines schwefelsaures Kali, sondern eine Verbindung desselben mit wasserfreiem Natron in einem bestimmten Äquivalentenverhältnisse wäre. Die Zusammensetzung wurde nämlich bei wiederholten Analysen =



gefunden. Der vermeintliche Dimorphismus des schwefelsauren Kali würde sonach hinwegfallen.

Einen absoluten Vergleich gestatten indessen die Untersuchungen von Mitscherlich und Penny nicht, weil ersterer die chemische Untersuchung des Salzes, letzterer aber eine genauere krystallographische Beschreibung unterliess. Eine noch spätere Mittheilung über hexagonale Krystalle von angeblich schwefelsaurem Kali rührt von Sénarmont her ³⁾. Er beobachtete grünliche Krystalle, die bei der Darstellung von chromsaurem Kali erhalten wurden, bestehend aus dem sechsseitigen Prisma, der Endfläche und der Abstumpfung sämtlicher Endkanten als Dihexaëder. Die Krystalle waren optisch einaxig. Eine chemische Untersuchung wurde auch hier nicht vorgenommen.

Schon vor längerer Zeit hatte ich durch Graulich eine Quantität gut ausgebildeter Krystalle jenes plattenförmigen englischen

¹⁾ Poggendorff's Annalen 38. Bd., S. 468. ~

²⁾ Phil. Mag. (4) X. 401.

³⁾ Privatmittheilung Sénarmont's an Rammeisberg; in der krystallographischen Chemie des letzteren, Supplement, S. 34.

Salzes erhalten, welches in Glasgow gewonnen wird. Es gab dies Gelegenheit eine Untersuchung anzustellen, in wie ferne die oben angeführten Angaben in Einklang zu bringen seien, ob also das schwefelsaure Kali wirklich in zweierlei Formen auftrete oder nicht. Einen Gewichtsverlust erlitten die Krystalle beim Erhitzen nicht, waren also wasserfrei, doch wurden sie hierbei milchweiss und undurchsichtig, was vermuthen lässt, dass eine Bewegung im Inneren der Krystalle, eine Veränderung in der Lage der Molecüle hiebei stattfindet. Der Gehalt an Natron liess sich leicht nachweisen. Beim Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren fand eine Zerlegung Statt, es schoss reines schwefelsaures Kali an, und die Mutterlauge enthielt viel schwefelsaures Natron.

1·474 Gramm des Salzes gaben 2·108 Gramm schwefelsauren Baryt = 49·10 Procent Schwefelsäure.

Die Formel $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 3(\text{KO}, \text{SO}_3)$ verlangt 48·19 Procent Schwefelsäure; es erübrigte somit kein Zweifel, dass dieses Salz mit dem von Penny beschriebenen identisch sei. Nach einer Mittheilung, die mir Herr Schrauf machte, der auf meine Bitte diese Krystalle in den Kreis seiner optisch - krystallographischen Untersuchungen zog, sind sie hexagonal, bestehend aus dem sechsseitigen Prisma mit der Endfläche, und optisch einaxig ¹⁾.

Ich versuchte nunmehr das Salz direct darzustellen, was auch gelang. Schwefelsaures Kali und ausgeglühtes schwefelsaures Natron wurden in dem Äquivalentenverhältnisse der obigen Formel in Wasser gelöst und die Lösung durch wechselndes Erhitzen und Erkalten lassen einer fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die ersten Anschüsse lieferten reines schwefelsaures Kali von gewöhnlicher Form, die späteren aber ein Salz genau von der Form wie jene, welche Senarmont beschrieb; es unterschied sich also von dem Fabriksproducte nur durch das Auftreten des Dihexäders. Der Neigungswinkel des Prismas ergab sich sehr nahe = 120°.

Herr Murmann, dem ich einige dieser Krystalle gab, fand sie optisch einaxig, wodurch jeder Zweifel bezüglich der Nichtidentität mit gewöhnlichem schwefelsauren Kali beseitigt war. Es erübrigte nun nur noch seine Zusammensetzung zu prüfen.

¹⁾ Die ausführlicheren Resultate seiner Untersuchung werden von ihm selbst vorgelegt werden.

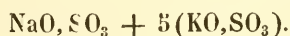
1.084 Gramm lieferten 1.547 Gramm schwefelsauren Baryt
= 49.00 Procent Schwefelsäure.

Als ich Krystalle des aus der englischen Fabrik erhaltenen Salzes in der Lösung des eben angeführten weiter wachsen liess, entwickelten sich dieselben Combinationen, es trat das Dihexaëder daran auf.

Aus dieser Gesamtuntersuchung ergibt sich mit ziemlicher Gewissheit, dass die von Mitscherlich und Sénarmont untersuchten Krystalle nicht reines schwefelsaures Kali gewesen sein dürften, wonach die vermeintlichen verschiedenen Formen desselben eine einfache Aufklärung finden. Ferner ist daraus zu entnehmen, dass die hexagonalen Krystalle des schwefelsauren Kali-Natrons nur dann entstehen, wenn eine grössere Menge als jene des letzteren vorhanden ist, die wirklich in die Doppelverbindung aufgenommen wird.

Über Mischungen von schwefelsaurem Kali und Natron liegen indessen noch andere Beobachtungen vor. So gab H. Rose an, dass die in verschiedenen Verhältnissen gemengte Lösung beider Salze, Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis liefere ¹⁾. Diese Angabe basirt aber weder auf einer genaueren krystallographischen noch auf einer optischen Untersuchung, und fällt daher hier weniger in's Gewicht. Im gegebenen Falle ist insbesondere die letztere die entscheidende, da, wie schon Rammelsberg ²⁾ aufmerksam gemacht hat, der scheinbare Dihexaëder der gewöhnlichen Form des schwefelsauren Kalis in seinen Winkelwerthen so nahe mit dem hexagonalen Salze übereinstimmt, dass man beide Formen für identisch halten könnte.

J. H. Gladstone ³⁾ erhielt durch Mischen auf verschiedenen Wegen eine constante Verbindung von der Zusammensetzung:



Es hat nichts unwahrscheinliches, dass bei diesem sehr überwiegenden Gehalte an schwefelsaurem Kali das Doppelsalz die Form desselben zeige, während der Einfluss des Natrons auf die Gestalt

¹⁾ Poggendorff's Annalen 52. Bd., S. 452.

²⁾ Handbuch der krystallographischen Chemie, S. 80.

³⁾ Chem. Soc. Quar. Journ. VI. 106.

unterdrückt wird, eine Erscheinung, für welche viele analoge Fälle bekannt sind.

IV.

Über specifische Flächenbildungen an isomorphen Krystallen.

Von so unverkennbar hohem Werthe die Erkenntniss ist, dass die Tausende der Krystallgestalten, welche die verschiedenen Substanzen zeigen, vermöge der Neigung der Winkel, die ihre Flächen gegen einander bilden, auf wenige ideale Formsysteme zurückgeführt werden können, so scheint doch hiermit für die Gestalt der Krystalle nicht alles der Beobachtung werthe erschöpft zu sein.

Für die naturhistorische Forschung ist häufig auch die Flächenbildung von entschiedener Bedeutung. Die Gestalt der Flächen ist nämlich nicht immer etwas bloß Zufälliges, sondern in vielen Fällen eine charakteristische Eigenschaft der Substanz, wodurch ihr ein unterscheidendes Merkmal von anderen, krystallographisch gleichen, verliehen wird, das aber bei zu einseitiger Betrachtung vom Standpunkte der Isomorphie aus leicht übersehen werden kann.

Durch aufmerksame Vergleichung in dieser Beziehung ist nicht zu verkennen, dass bei Gegenwart gewisser Substanzen das Vorherrschen oder Zurücktreten einiger Flächen, ja selbst ihr Vorhandensein oder Fehlen, auch bei ungestörter Krystallisation, wo also die Wirkungen bloß zufälliger Einflüsse möglichst beseitigt sind, dennoch ganz constant erfolge.

Es sind hier insbesondere die relativ ungleichen Flächenbildungen von chemisch ähnlichen Substanzen gemeint, die vermöge ihrer geringen Winkelunterschiede auch als isomorph betrachtet werden; solchen wird nun hiedurch ein nicht durch Messung wahrnehmbarer, dennoch aber unverkennbar ein eigenthümlicher Habitus verliehen. Es bezieht sich das Angeführte sonach auf Ähnlichkeiten in der Gestalt die grösser sind als jene im Begriffe der Isomorphie ausgedrückten, und auf Unterschiede, welche die Krystallographie als völlig untergeordnete zu betrachten pflegt.

Ein sehr lehrreiches Beispiel bieten in dieser Beziehung die schwefelsauren Doppelsalze der Magniumgruppe dar. Es würde gar keiner Schwierigkeit unterliegen aus einer grossen Menge von Krystallen dieser Gruppe die Kali- von den Ammoniaksalzen mechanisch

auszuscheiden, blos auf Basis einer auffällig verschiedenen Gestalt, welche alle hieher gehörigen Derivate, je nachdem der eine oder andere dieser Bestandtheile zugegen ist, ganz consequent zeigen. Dieser differirende Formtypus erstreckt sich weiter über die gleich ausge dehnte Gruppe der analogen selensauren Doppelsalze. Doch aber sind alle diese Verbindungen isomorph, die Winkel ihrer Flächen gegen einander zeigen nur sehr kleine Unterschiede. Es existiren also ausser der Ähnlichkeit der Winkelgrössen, bei solchen Verbindungen auch gewisse constante Ähnlichkeiten und Unterschiede im Habitus, welche als eine spezifische Eigenschaft der Substanz erscheinen, und deren Bedeutung mindestens für das Studium der Krystallogenie hervorzuheben ist.

Gesetzliche Relationen zwischen der chemischen Constitution und der Krystallform der Substanzen liessen sich nur wenige auffinden, obwohl die Anzahl der krystallographisch genau bestimmten Verbindungen eine schon sehr beträchtliche ist. Unter solchen Umständen scheint es gerathen, die kleinsten Merkmale zu studiren, die leisesten Andeutungen jenes Zusammenhanges zwischen Gestalt und chemischer Natur der Körper zu verfolgen, dessen Existenz vielfach supponirt wird, doch aber fast gänzlich des directen Beweises entbehrt. Wenn ferner die Lehre von der Isomorphie Analogien in der Form bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern nachgewiesen hat, so darf wohl daraus nicht auf wirkliche absolute Gleichheit geschlossen werden, denn es haben ja eben die neueren schärferen Messungen gezeigt, dass auch die Winkelwerthe von als isomorph betrachteten Substanzen nicht mathematisch gleiche Grössen seien.

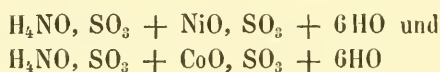
Es ist nun leicht denkbar, dass die jeweilige Gegenwart eines oder des anderen chemisch ähnlichen Stoffes in isomorphen Verbindungen einen sehr geringen Unterschied in den nur kleiner Änderung fähigen Winkelgrössen hervorbringe, einen mehr prägnanten aber auf die relativ variablere Gestalt der Flächen. Gleichwohl ist hiebei nicht zu verkennen, dass eben weil auf die Flächenbildung auch so viele äusserliche, zufällige Umstände influenziren können, der einer Substanz eigenthümliche Habitus der Gestalt vielfach verschleiert erscheinen, und daher der richtigen Erkenntniss schwierig zugänglich sein müsse.

Man wird also solche Merkmale nur auf die Beobachtung an Mineralkörpern stützen können, die zumeist den Typus ungestörter

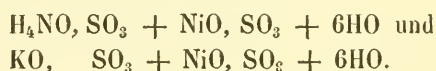
Krystallbildung in hohem Grade zeigen, oder an krystallisirten Substanzen, die sich unter gleichen Umständen entwickelten, was dann mindestens relative Vergleiche gestattet.

Die Absicht des Gesagten ist mehr anzuregen, als schon einen strikten Beweis zu führen, der erst auf Basis vieler bisher zumeist vernachlässigter Beobachtungen erreichbar wäre; doch will ich mehrere Krystallisations-Erscheinungen von künstlich darstellbaren Verbindungen anführen, die unleugbare Indicien dafür liefern.

Aus der oben erwähnten Gruppe sind Krystalle von:



im äusseren Habitus sich viel ähnlicher, als



Die Ammoniaksalze stehen sich bezüglich der Form viel näher, als zu den unter einander auch sehr ähnlichen Kalisalzen.

Lässt man solche Krystalle unter Umständen sich bilden, die eine möglichst gleichförmige Entwicklung gestatten, indem man sie häufig umwendet, so zeigt sich, dass bei den Kalisalzen die schiefen Endflächen immer vorherrschend ausgebildet erscheinen, die Pyramiden und Domen sehr untergeordnet sind, während letztere bei den Ammoniaksalzen mehr als symmetrisch hervortreten, so dass sie eine Zuspitzung des Krystalles veranlassen. Diese Erscheinung zeigt sich sehr constant.

Es würde dies schliessen lassen, dass die Oxyde des Nickels und Kobaltes sich ähnlicher seien als jene von Kalium und Ammonium, was in chemischer Beziehung so nahe liegt. Ähnliche Verhältnisse lassen sich unter diesen Salzen noch viele nachweisen. Lässt man Kali und Ammoniaksalze gemischt krystallisiren, so erhält man Krystalle, deren Form eine resultirende der den beiden Substanzen zukommenden specifischen Gestalten repräsentirt.

Dass solche Formbildungen nicht reine Wirkungen äusserer zufälliger Ursachen seien, sondern eine der Substanz innewohnende bestimmte Eigenschaft, ergibt sich ferner sehr evident daraus, dass sie auch zur Entwicklung kommen, wenn ein directes Hinderniss der Krystallisation nach dieser Richtung entgegengestellt wird.

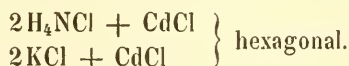
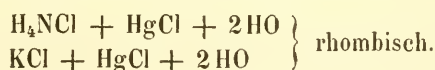
Als ein solches ist aber entschieden zu betrachten, wenn man z. B. einen Krystall in der Lösung einer isomorphen Substanz von anderem Habitus weiter wachsen lässt. Es zeigt sich hiebei, dass successive wieder die dem letzteren entsprechende specifische Flächenbildung entstehe. Mehrerer solcher hieher gehöriger Erscheinungen wurden schon in meinen früheren Abhandlungen beschrieben ¹⁾.

In sehr auffälliger Weise zeigen diese Phänomene auch die oxalsauren Doppelsalze des Eisen- und Chromoxydes mit Alkalien.

Eine gesättigte Lösung des oxalsauren Eisenoxyd-Kalis mit so viel des analogen Chromsalzes versetzt, als sie davon aufzunehmen vermag, liefert fast schwarze Krystalle, genau von der Form des reinen oxalsauren Chromoxyd-Kalis.

Lässt man einen solchen Krystall in der Lösung des Eisensalzes fortwachsen, so entsteht darüber ein grüner Krystall, der stets eine gänzlich differirende Gestalt der Flächen entwickelt. Diese Krystallisationsausbildung ist in Fig. 3 dargestellt, und zwar so, wie sie sich dem Auge darbietet; *a* ist der Krystall von der Zusammensetzung: $3(\text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3) + (\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$, *b* die darüber entstandene Schichte $3(\text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{HO}$. Die dem isolirten Eisensalze eigenthümliche Ausdehnung der Endflächen *e d* kommt auch hier zur Vollendung ²⁾ und lässt entschieden auf eine Tendenz in dieser Richtung zu krystallisiren schliessen.

In den Doppelchloriden von Quecksilber und Cadmium mit Kalium und Ammonium, die zwei isomorphe Gruppen bilden, zeigt sich ebenfalls eine constante Verschiedenheit der Gestalt. Sie haben bekanntlich folgende chemische Zusammensetzung:



Bei den Quecksilberchloriden besteht diese differirende Gestalt darin, dass die Ammoniumverbindung Pyramiden zeigt, die der Kaliumverbindung stets fehlen. Lässt man Krystalle der letzteren

¹⁾ Sitzb. der k. Akademie.

²⁾ Nach Rammeisberg's Bezeichnung in seinem Handbuche der krystallographischen Chemie die Endflächen *b*.

in der Lösung der ersteren fortwachsen, so treten die Pyramiden auf. Bei den Cadmiumchloriden erscheint jene mit Kalium stets vollkommen symmetrisch, die Ammoniumverbindung aber immer unsymmetrisch ausgebildet, durch Vorherrschen einer Rhomboëderfläche.

Ein wiewohl sehr subtiler Unterschied in der Krystallbildung zeigt sich selbst bei den Alaunen, je nachdem sie Kali oder Ammoniak enthalten. Die ersteren zeigen unter gleichen Umständen der Entstehung zumeist eine mehr symmetrische Gestalt. Die ungleiche Bildung von Chlorkalium und Bromkalium, die beide in Würfeln krystallisiren, ist so auffällig, dass sie sogar zur Meinung Veranlassung gab, die Krystalle des letzteren seien gar keine Würfel ¹⁾. Sie treten nämlich fast immer nach einer Axe verkürzt auf, wodurch ihnen ein tafelartiges Ansehen verliehen wird. Schwefelsaures Kali und Ammoniak sind insomorph, doch ist an letzterem das zweifach stumpfere Oktaëder nach Rammelsberg's Bezeichnung $\frac{1}{2}$ bisher nicht beobachtet worden.

Diese wenigen Beispiele dürften schon genügen, um mit vieler Wahrscheinlichkeit behaupten zu können, dass auch in isomorphen Substanzen die Differenz in der Qualität der constituirenden Bestandtheile ihren gleichzeitigen Ausdruck in der Gestalt finde, dass er wohl in Folge äusserer zufälliger Einflüsse manchmal verdeckt oder für die Beobachtung gänzlich unterdrückt erscheinen könne, doch aber in der That existire.

Eine weitere Anzahl hieher gehöriger Thatsachen sollen in einer späteren Mittheilung angeführt werden.

V.

Über das ungleichförmige Wachsen der Krystalle.

Es ist bekannt, dass Krystalle an den Stellen, wo sie aufliegen, sich nicht weiter entwickeln können, weil ihr Wachsthum im Gegensatz jenes organischer Gebilde in einer Anlegung homogener Moleküle von Aussen her besteht.

Es sollte sonach vermuthet werden, dass wenn ein Krystall sich in der Lösung suspendirt befindet, wo die unmittelbare Berührung mit der umgebenden Flüssigkeit an keinem Punkte gehindert ist,

¹⁾ Liebig in Schweigger's Journal 49. Bd., S. 102.

eine gleichmässige Entwicklung nach allen Richtungen stattfinden müsse. Dies ist indessen keineswegs der Fall.

Befestigt man einen Krystall an einem Stäbchen oder Faden, und hängt ihn mittelst diesen in die Lösung, so nimmt er in seinen Dimensionen an der nach abwärts gerichteten Hälfte weit mehr zu, als an der oberen Hälfte. Die zum Niveau der Flüssigkeit senkrecht stehenden Flächen zeigen treppenförmige Ablagerungen, und der Krystall nimmt eine kegelförmige Gestalt an. Wie lange man auch den Krystall in der Flüssigkeit lässt, pflanzt sich diese unregelmässige Bildung fort. Ähnliches zeigt sich auch, wenn man Krystalle so auf den Boden des Gefässes legt, dass ihre ausgedehnteren Flächen nach aufwärts zu stehen kommen.

Es ist dieser Vorgang oft schon an verhältnissmässig kleinen Krystallen sichtbar, tritt aber deutlicher an solchen von grösseren Dimensionen hervor, namentlich an Krystallen, welche in säulenförmigen Gestalten erscheinen.

Nicht ohne Einfluss ist hiebei das Volumen, das heisst die Höhe der Schichte der darüber stehenden Flüssigkeit. Ist die Dimension des Krystalles viel geringer als letzteres, so zeigt sich die Erscheinung in geringerem Grade, wird aber in längeren Zeiträumen der Krystallisation doch auch sichtbar. Hängt man einen solchen Krystall dann einige Zeit in umgekehrter Richtung auf, so findet eine Ausgleichung Statt, indem wieder an die nunmehr untere Seite sich mehr Masse ansetzt. Grössere säulenförmige Krystalle gelangen aber auch hiedurch nicht zu regelmässiger Ausbildung, sondern nehmen die Form zweier mit ihren Spitzen zusammenstossender Kegel an. Sehr prägnant zeigt sich diese Erscheinung an grossen Krystallen von rothem Blutlaugensalz.

Auf ungleiche Concentrationsgrade in den oberen und unteren Schichten der Salzlösungen, wodurch diese Erscheinung ihre Erklärung fände, lässt sich nur für die Dauer des Erkaltes einer warmen Auflösung denken. Da nämlich die Abkühlung am raschesten an der Oberfläche der Flüssigkeit vor sich geht, müssen Strömungen in derselben nach abwärts entstehen.

Eine ungleichartige Entwicklung des Krystalles findet indessen auch Statt, wenn die Flüssigkeit sich im Zustande freiwilliger Verdunstung befindet, oder wenn das Gefäss, in welchem derselbe suspendirt ist, mit einem Korke verschlossen, an einen kühlen Ort gestellt wird.

Ausser der Attraction, die der Krystall auf die sich aus der Flüssigkeit abscheidenden festen Theile ausübt, muss also noch ein anderes bewegendes Agens eine Richtung ihrer Bewegung nach abwärts hervorbringen. Es erübrigt hier nur an eine Schwerkraft derselben zu denken.

Einen weiteren Beleg hiefür bilden noch folgende Beobachtungen. Suspendirt man tafelförmige Krystalle dergestalt in einer Flüssigkeit, dass ihre breiteren Flächen parallel zum Niveau der Flüssigkeit liegen, so bemerkt man häufig, dass die untere Seite Unebenheiten annimmt, während die nach aufwärts gekehrte Seite spiegelglatt bleibt, oder bald so wird, wenn sie nicht glatt war. Dreht man den Krystall um, so verwandelt sich auch die nun nach aufwärts gerichtete Seite in eine spiegelnde Fläche.

Nicht bei allen krystallisirbaren Substanzen zeigt sich die Ungleichförmigkeit des Wachsens in demselben Grade, mehr oder minder aber fast bei allen, besonders bei rascherer Krystallisation.

Im Allgemeinen genügt es sonach für die Erhaltung schön ausgebildeter Krystalle nicht, sie in der Lösung unverändert suspendirt zu erhalten, sondern ihre Lage muss von Zeit zu Zeit geändert werden.

C.v. Hauer. Krystallogenetische Beobachtungen.

Fig. 1.

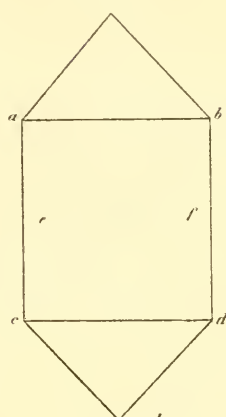


Fig. 2.

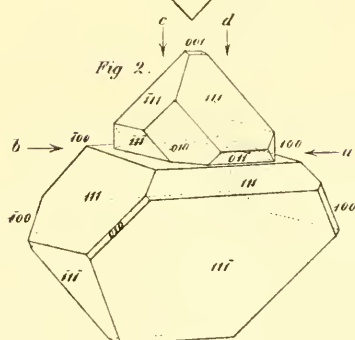
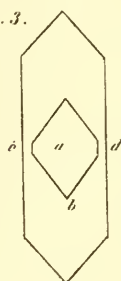


Fig. 3.



Verl. d. k. k. Hof- u. S. -Druckerei.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: [40](#)

Autor(en)/Author(s): Hauer Karl Ritter von

Artikel/Article: [Krystallogenetische Beobachtungen. III. Reihe. 589-606](#)