

Über die durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen.

Von

Joh. Friedr. Ludw. Hausmann.

Erste Abhandlung.

Der Königlichen Societät überreicht am 20. Juni 1855.

Einleitung.

Dass die Form rigider lebloser Körper¹⁾ unter gewissen Umständen, ohne Aufhebung ihres starren Zustandes, sich verändert, ist keine seltene Erscheinung, die aber bis jetzt weniger beachtet worden, als sie es verdient. Molekularbewegungen und Rigidität scheinen nach der gewöhnlichen Vorstellung, nach welcher man sich die letztere als einen Zustand vollkommener Ruhe gedenkt, mit einander im Widerspruche zu stehen. Man ist gewohnt den flüssigen Zustand als den Vermittler von Veränderungen der Form starrer Körper zu betrachten, und die ältere Chemie nahm bekanntlich den Satz, „*corpora non agunt, nisi fluida*“, als allgemein gültig an. Man schmilzt die Körper, man löst sie in einer Flüssigkeit auf, man verwandelt sie in Dampf, und sieht bei der Rückkehr derselben in den rigiden Zustand, bald Krystallisationen hervorgehen, bald nicht krystallinische Körper entstehen. Aber auch ohne Aufhebung des rigiden Zustandes bilden sich zuweilen aus einem starren Körper Krystallindividuen, welche früher nicht vorhanden waren;

1) Absichtlich bediene ich mich des Ausdrucks „starr oder rigide“ da, wo im gemeinen Leben gewöhnlich der Ausdruck „fest“ gebraucht wird, indem die Festigkeit oder der Zusammenhalt eine der Starrheit oder Rigidität untergeordnete Eigenschaft der Körper ist. Vergl. Karsten's Revision der Affinitätslehre S. 210 und mein Handbuch der Mineralogie. 2te Ausg. I. S. 351.

und noch häufiger gehet ohne Aufhebung der Rigidität das krystallinische Gefüge in einen unkrystallinischen, zerfallenen Aggregatzustand, oder der muschelige Bruch in eine blätterige Textur, der splitterige Bruch in einen erdigen über. Ohne Bewegungen der kleinsten Theile sind solche Veränderungen nicht denkbar. Aber die Bewegungen durch welche sie hervorgebracht werden, sind gewöhnlich so langsam, oder auch wohl so schnell, dass sie sich dadurch dem Auge entziehen. Hierin liegt unstreitig ein Hauptgrund, dass solche Erscheinungen zum Theil übersehen worden sind, oder dass man bei ihnen eine andere Ursache angenommen hat. Wenn rigide Körper Mischungsveränderungen erleiden, ohne dass ihr starrer Zustand aufgehoben wird, gehen mit ihnen sehr gewöhnlich auch wesentliche Formveränderungen vor. In solchen Fällen hat man oft nur die chemische Umänderung einer besonderen Beachtung gewürdigt, die Veränderung des Aggregatzustandes dagegen wenigstens nicht aus *dem* Gesichtspunkte betrachtet, von welchem hier die Rede ist. Bei den Veränderungen welche das Volumen rigider Körper durch Erwärmung oder Abkühlung, durch Aufnahme oder Entziehung von Feuchtigkeit erleidet, ohne dass die Rigidität aufgehoben wird, gehen auch Molekularbewegungen vor. Aber theils sind solche Veränderungen nicht bleibend, theils haben sie auf die Form der Körper keinen Einfluss. Die kleinsten Theile werden dadurch entweder weiter von einander entfernt, oder mehr einander genähert, ohne dass ihre gegenseitige Lage eine bleibende Umänderung erleidet. Von solchen Molekularbewegungen in rigiden leblosen Körpern, wird mithin im Folgenden nicht gehandelt werden.

Der Gegenstand welcher hier einer näheren Betrachtung unterworfen werden soll, gewährt ein mannichfaltiges Interesse; nicht allein in allgemein physikalischer Hinsicht, sondern besonders auch für Chemie und Mineralogie. Nächstdem verspricht die genauere Erörterung desselben der Geologie sehr förderlich zu werden, und über manche Erscheinungen, welche die Bildung und die Veränderungen der Erdrindemassen betreffen, ein helleres Licht zu verbreiten, welches u. a. besonders hinsichtlich der Metamorphose von Gebirgsarten, der in neuerer Zeit vorzügliche Aufmerksamkeit zugewandt worden, der Fall seyn dürfte. Ausserdem verdient jener Gegenstand auch in technischer Beziehung besondere Berücksichtigung, indem die durch Molekular-

bewegungen in rigiden Körpern bewirkten Formveränderungen auf die Eigenschaften des Darzustellenden, so wie auf dasjenige, was zuweilen mit dem Producte nach der Vollendung desselben vorgeht, einen entschiedenen Einfluss hat. Und selbst in agronomischer Hinsicht verdient jener Gegenstand mehr, als es bisher geschehen, beachtet zu werden, weil Manches was die Bildung des fruchttragenden Bodens und die mit demselben vorgehenden Veränderungen betrifft, in der durch die Bewegungen der kleinsten Theile in der rigiden Masse bewirkten Umänderung der Form begründet ist.

Frankenheim hat sich das Verdienst erworben, in seinem Werke über die Cohäsion, die Elementarbewegungen in dem Innern rigider Körper zuerst im Zusammenhange und umfassend erörtert, und dadurch die Bahn zur weiteren Bearbeitung dieses Gegenstandes gebrochen zu haben¹⁾. Von einer Erschöpfung desselben kann für jetzt auch nicht entfernt die Rede seyn. Diese Arbeit hat nur den Zweck, neben einer allgemeinen Betrachtung der durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen, theils neue Beiträge zur Kenntniss dieses viel umfassenden Gegenstandes, theils weitere Untersuchungen über einige, bereits bekannte, dahin gehörige Erscheinungen zu liefern. Es wird kaum nöthig seyn zu bemerken, dass hier unter *Form* nicht etwa bloss die äussere Gestalt der Körper, sondern Alles verstanden wird, was sich auf die Art ihrer Ausdehnung im Raume beziehet, mithin auch die Structur, oder die innere Form der Körper. Unerwähnt darf ich es aber nicht lassen, dass von Formveränderungen, welche in rigiden Körpern durch Molekularbewegungen bewirkt werden, die von äusseren mechanischen Kräften, namentlich von einem Drucke, einem Zuge, einer Biegung abhängig sind, im Nachfolgenden nicht gehandelt werden wird.

1) S. die Lehre von der Cohäsion. Von M. L. Frankenheim. Breslau, 1835. Seite 392 u. f.

I.

Von den durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen im Allgemeinen.

§. 1.

Von den Umständen, unter welchen in starren leblosen Körpern auf die Form verändernd einwirkende Molekularbewegungen eintreten.

Es wird bei diesen Betrachtungen wichtig seyn, zuerst die *Umstände* zu berücksichtigen, unter welchen in starren Körpern auf die Form verändernd einwirkende Molekularbewegungen eintreten.

Dass bei Körpern, deren chemische Zusammensetzung eine Änderung erleidet, auch mit dem Aggregatzustande irgend eine, wenn auch noch so geringe Veränderung vorgehen muss, bedarf bei dem Abhängigkeitsverhältnisse, in welchem der Aggregatzustand zur Mischung steht, keiner weiteren Erörterung. Wenn nun ein starrer Körper eine Mischungsveränderung erleidet, ohne dass die Rigidität aufgehoben wird, so kann solches ohne Molekularbewegungen nicht geschehen, indem keine chemische Action ohne eine Bewegung der kleinsten Theile gedacht werden kann; wodurch also zugleich die Bedingung irgend einer Formveränderung gegeben ist. Diese kommt nun an dem Körper, der die chemische Veränderung erleidet, in verschiedenem Grade zum Vorschein; und je weiter die Mischungsveränderung fortschreitet, um so auffallender pflegt auch die Umänderung der Form zu seyn. Viele Körper erleiden im rigiden Zustande durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft, oft unter Mitwirkung der Feuchtigkeit, oder der Kohlensäure, eine Zersetzung. Eisen rostet, Schwefelkies wird in Eisenoxydhydrat verwandelt, Kupfer in Kupfergrün umgeändert. Bei Weitem in den mehrsten Fällen beginnen diese Umwandlungen an der Oberfläche der Körper, und schreiten allmähig von Aussen nach Innen weiter fort, bis sie mit der vollständigen Zersetzung des Körpers enden. Dabei zeigt sich dann hinsichtlich der Formveränderung der Hauptunterschied, dass entweder der zersetzte Körper seine frühere äussere Gestalt beibehält, und nur die innere Form, die Structur eine Umänderung erleidet; oder dass die äussere Gestalt zugleich zerstört wird. Dieser Unterschied zeigt sich am Auffallendsten bei den Krystallisationen, bei welchen die

merkwürdige Erscheinung der Erhaltung der früheren krystallinischen äusseren Gestalt bei veränderter Mischung, mit dem Namen der pseudomorphischen Bildungen oder *Pseudomorphosen* belegt wird, die in neuerer Zeit die besondere Aufmerksamkeit der Mineralogen mit Recht auf sich gezogen haben. Wie die Structur rigider Körper bei einer Mischungsveränderung derselben modificirt werden kann, ohne dass die äussere Form eine wesentliche Veränderung erleidet, wird zuweilen besonders auffallend bei dem Process der Cämentation, z. B. bei der Bereitung des Cämentstahls, wahrgenommen. Wenn nun gleich die Formveränderung im Gefolge einer chemischen Umänderung häufig sich auf den Raum beschränkt, den der Körper im ursprünglichen Zustande einnahm, so überschreitet doch auch sehr oft die umgeänderte Masse die Grenzen des früher von ihr eingenommenen Raumes, oder es zieht sich dieselbe auf einen kleineren Raum zusammen; in welchen Fällen es sich am Unzweideutigsten herausstellt, dass Molekularbewegungen statt fanden, für deren Grösse man auf diese Weise sogar ein Maass erhält.

Die höchst verschiedenen Arten von Mischungsveränderungen der leblosen Körper lassen sich auf drei Classen zurückführen, indem bei ihnen entweder eine Ausscheidung von Bestandtheilen, oder eine Aufnahme von solchen, oder Beides, also ein Austausch von Bestandtheilen statt findet¹⁾. Die verschiedenen Arten von Mischungsveränderungen haben natürlicher Weise auch auf die Veränderungen der Formen besonderen Einfluss, wiewohl doch nicht selten dieselbe Art von Formveränderung bei verschiedenen Arten von Mischungsveränderungen vorkommt. Denn eben so wie sich z. B. bei dem Rosten des Eisens ein erdiger Körper zu bilden pflegt, gehet ein solcher auch aus der Zersetzung des Feldspathes hervor.

Mischungsveränderungen können indessen keinesweges als einzige Bedingung für Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern gelten; denn auch ganz unabhängig von ihnen entstehen oft solche Bewegungen in rigiden Körpern, welche auf ihre Form verändernd einwirken, ja dieselbe zuweilen

1) S. mein Handbuch der Mineralogie. 2te Ausg. I. §. 405. Von dieser Hauptverschiedenheit der Mischungsveränderungen hat auch Blum in seinem schätzbaren Werke über die Pseudomorphosen des Mineralreichs bei der Classification derselben zweckmässige Anwendung gemacht.

auf die auffallendste Weise umwandeln. Manchmal ist allerdings die Entscheidung schwierig, ob man bei der Erscheinung einer Veränderung der Form die Abwesenheit einer Mischungsveränderung annehmen dürfe; und es können auch die Ansichten in dieser Hinsicht abweichend seyn, indem z. B. der Eine etwas für eine Mischung hält, welches der Andere für ein Gemenge anspricht; oder es können gegenwärtig zwei Körper für gleichartig in Ansehung der chemischen Constitution gelten, welche später als verschiedenartige erkannt werden. Aber abgesehen hiervon, wird man doch bei zahlreichen Formveränderungen, welche an rigiden Körpern wahrgenommen werden, annehmen müssen, dass sie ohne gleichzeitige Mischungsveränderungen erfolgten, wie solches u. a. bei isomeren Substanzen der Fall ist, indem sie von dem einen Zustande in den anderen übergehen, welches ohne Elementarbewegungen nicht geschehen kann. Dass bei den Veränderungen, welche mit einem Gemenge vorgehen, auch Molekularbewegungen erfolgen, welche auf die Form verändernd einwirken, zeigt sich u. a. bei dem Wasser welches aus einem rigiden Körper entweicht, in welchem es mechanisch enthalten ist. Der gelbe Eisenoxydhydrat enthält als Eisenoxydhydrat zwischen 18 und 19 Procent Wasser chemisch gebunden; er vermag aber ausserdem eine bedeutende Menge Wasser mechanisch aufzunehmen. Gewöhnlich erscheint er als eine lockere erdige Masse; aber durch starkes Austrocknen eines frisch gewonnenen Niederschlages desselben, wobei jedoch von dem Hydratwasser Nichts entweicht, zieht sich derselbe stark zusammen, berstet auf, und verliert zugleich das ochrige Ansehen, indem er einen muscheligen Bruch, verbunden mit wachsartigem Glanz und brauner Farbe, die wohl bis in das Pechschwarze verläuft, annimmt¹⁾. Die durch das Entweichen von beigemengtem Wasser bewirkte Formveränderung wird am Häufigsten bei dem Thon wahrgenommen; und bei diesem Körper ist zugleich der Unterschied zwischen dem Einflusse der Entfernung des mechanisch darin enthaltenen und des chemisch gebundenen Wassers besonders auffallend wahrzunehmen. Zuweilen bewirkt die Ausscheidung anderer Beigemengtheile eine Umänderung der Form bei rigiden Körpern. Es gehören dahin die Kohle und das Bitumen, welche, wenn sie

1) S. meine Abhandlung über den gelben Eisenoxydhydrat, in Gilbert's Annalen der Physik. Band 38. Seite 28.

u. a. mit dem kohlensauren Kalke, mit dem Gypse, mit dem Baryte verbunden vorkommen, doch gewiss nur mechanisch in der Masse dieser Körper enthalten sind. Durch das Entweichen jener Substanzen werden die sie enthaltenden Körper nicht immer nur gebleicht und aufgelockert, sondern zuweilen erleidet zugleich ihre Structur eine Veränderung, indem z. B. der ursprünglich splitterige Bruch dadurch in einen unebenen oder erdigen umgewandelt wird.

Wie die Wärme bei Mischungsveränderungen so häufig thätig ist, und daher auch oft da von Einfluss sich zeigt, wo im Gefolge von Veränderungen der chemischen Constitution rigider Körper, Umänderungen ihrer Form wahrgenommen werden, so ruft sie auch sehr oft ganz unabhängig von Mischungsveränderungen in rigiden Körpern Molekularbewegungen hervor, welche Umänderungen ihrer Form bewirken. Erscheinungen dieser Art kommen eben so wohl bei Zuführung, als bei Entziehung von Wärme vor; und sowohl der Grad, als auch die Geschwindigkeit der Erwärmung oder Abkühlung bewirken Modificationen solcher Erscheinungen. Wie ausgezeichnet zeigt sich dieses z. B. bei dem Eisen, bei dem Stahl, wovon später ausführlich gehandelt werden wird. Der Uebergang isomerer Substanzen aus dem einen Zustande in den anderen, ist häufig durch eine Temperaturdifferenz bedingt, wie solches z. B. bei dem Schwefel, bei dem kohlensauren Kalke der Fall ist.

Von den Inponderabilien gehört unstreitig die Elektricität zu den Dingen, welche auf Molekularbewegungen in rigiden Körpern, und dadurch auf Veränderung ihrer Form von Einfluss sind. Die Elektricität übt dadurch wohl am Häufigsten diese Wirksamkeit aus, dass sie eine so treue Begleiterinn des chemischen Processes ist; und in dieser Verknüpfung ist sie oft Ursache der merkwürdigsten Bewegungen rigider Körper. Die durch Elektricität bewirkte Wanderung der Stoffe ist vermuthlich weit häufiger, und veranlasst weit grössere Formveränderungen in rigiden Körpern, als für jetzt mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Einige später zu beschreibende auffallende Erscheinungen, deren vollständige Erklärung ich mir noch nicht getraue, dürften in Wirkungen elektrischer Ströme begründet seyn. Aber auch unabhängig von chemischen Actionen scheint die Elektricität auf die Umänderung der Form rigider Körper von Einfluss seyn, und dadurch sogar grosse Veränderungen in der Structur von Gebirgsmassen bewirken zu können, wie

die besonders von Fox, Jordan und Robert Hunt über die lange Einwirkung Voltaischer Elektricität auf verschiedene Körper, namentlich auf Thon, Gyps, Sandstein, angestellten Versuche wahrscheinlich machen ¹⁾).

Ausser den durch Molekularbewegungen in rigiden Körpern bewirkten Formveränderungen, bei welchen die eine oder andere der bisher aufgeführten Ursachen angenommen werden darf, kommen manche vor, bei welchen die eigentliche Veranlassung noch ganz verborgen ist. Problematisch ist z. B. die allmähliche Umwandlung der glasigen Arsenigen Säure in krystallinische, welche erfolgt, ohne dass irgend ein äusserer Einfluss wahrgenommen wird. Es scheinen hier, wie auch in einigen anderen Fällen, die Theile des Körpers in einer Spannung sich zu befinden, von deren durch eine noch unbekannte Ursache bewirkter Aufhebung, die Umwandlung der Form Folge ist.

§. 2.

Verschiedenheiten der Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern.

Schon aus den bisherigen Betrachtungen geht hervor, dass den Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern mannichfaltige Verschiedenheiten eigen sind. Diese werden sich auf folgende Kategorieen zurückführen lassen, indem sie betreffen:

1. die *Richtung* der Bewegung;
2. die *Grösse* der Bewegung;
3. die *Geschwindigkeit* der Bewegung.

Was zuvörderst die *Richtungen* der Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern betrifft, so lassen sich *bestimmte* und *unbestimmte* unterscheiden. Bei den ersteren findet eine wesentliche Verschiedenheit statt, je nachdem die Molekularbewegungen entweder krystallinischen oder nicht krystallinischen Bildungen angehören. Im ersteren Falle machen die Richtungen bestimmte Winkel mit einander, indem man sich dieselben normal gegen die Krystall- oder Texturflächen denken muss; wobei dann die Normalen entweder auf die Krystallflächen und die Blätterdurchgänge einzelner Individuen, oder auf die Ab-

1) Memoirs of the geological Survey of Britain. Vol. I. 1846. pag. 433. Vol. II. 1848. pag. 631. (Göttingische gelehrte Anzeigen. 1849. S. 998. 1851. S. 349).

sonderungs- und Texturflächen in Aggregaten vollständiger oder unvollständiger Individuen zu beziehen sind. Im letzteren Fall ist die Bildung der einzelnen Theile des Aggregates zwar von bestimmten, nach den Gesetzen der Krystallisation sich richtenden Bewegungen abhängig, wogegen die Bildung des Aggregates selbst sich oft nach anderen Gesetzen richtet, oder überall nichts Bestimmtes oder Geregeltes erkennen lässt.

Wenn bei nicht krystallinischen Bildungen bestimmte Richtungen der Molekularbewegungen statt finden, so zeigen sie entweder ein bestimmtes Verhalten zur äusseren Begrenzung der Körper, und zwar bald zur gesamten Oberfläche, bald nur zu einem Theil derselben, oder sie sind central; und oft findet eine Combination unter diesen Verhältnissen statt.

Wenn in gewissen starren Körpern durch eine von Aussen auf sie einwirkende Temperaturänderung Molekularbewegungen veranlasst werden, so wird ihr Umfang bald vergrössert bald verkleinert, wobei die äussere Gestalt keine wesentliche Veränderung erleidet, in welchem Fall also die Richtung der Bewegung von der Oberfläche abhängig ist. Dieses zeigt sich z. B. bei Körpern die aus Thon geformt sind, welche durch das Brennen ein Schwinden erleiden. Dasselbe findet auch zuweilen ohne Veränderung der Temperatur statt, bei Körpern, die ohne dass ihre Rigidität aufgehoben wird Zersetzungen erleiden, die gewöhnlich von Aussen nach Innen fortschreiten. Es entstehen dabei nicht selten schaalige Absonderungen die der Oberfläche entsprechen, wie man dieses z. B. oft bei dem Rosten des Eisens, bei der Zersetzung des thonigen Sphärosiderites sieht, an welchen erkannt wird, dass die Bewegungen normal gegen die Oberfläche gerichtet waren, mochten die sich bildenden Schalen von einer ausdehnenden, oder von einer zusammenziehenden Bewegung herrühren.

Dasselbe was sich mannichmal bei dem Übergange eines geschmolzenen Körpers in den starren Zustand zeigt, dass die Masse in Prismen sich sondert, welche bei vollkommen regelmässiger Bildung regulär-sechseitig sind, erfolgt auch zuweilen bei starren Körpern, die entweder durch Temperaturerhöhung eine Mischungsveränderung erleiden, oder bei denen ohne Veränderung der Temperatur ein Bestand- oder Gemengtheil sich ausscheidet. Man nimmt jene Erscheinung z. B. wahr, wo Braun- oder Schwarzkohle durch Einwirkung

eruptiver Massen in Anthracit umgewandelt worden. Sie kommt oft vor, wo thoniger Sphärosiderit, sei es durch Erdbrand, sei es absichtlich, z. B. bei dem Rösten, in thonigen Rotheisenstein umgewandelt wird. Dieselbe Prismenbildung, nur gewöhnlich weniger regelmässig, erfolgt bei dem Austrocknen feuchter Körper, u. A. bei dem Austrocknen des Thons, des Eisenoxydhydrates. Die Ursache dieser Bildung liegt in der vereinigten Wirkung von Centralattractionen und tangentialen Abplattungen, welche in der den benachbarten Attractions-Sphären angehörenden Masse vorgehen, wie solches zuerst von Poulett Scrope in Beziehung auf die Entstehung sechsseitiger Prismen bei dem Erstarren von Lava dargelegt worden ¹⁾. Bei vollkommen gleichmässigem Erfolge dieser Bildung sind die Attractionssphären von gleicher Grösse, und befinden sich in grösstmöglicher gegenseitiger Annäherung, wobei ihre Mittelpunkte so gegen einander stehen, dass durch dieselben gelegte Linien mit einander gleichseitige Dreiecke bilden. Nur unter dieser Bedingung kann das Resultat der gegenseitigen Abplattung, die Entstehung regulär-sechseitiger Prismen seyn. Unregelmässigkeiten gehen hervor, wenn entweder die benachbarten Attractions-Sphären von ungleicher Grösse sind, oder die gegenseitige Stellung nicht die angegebene ist. Übrigens können bei gleicher Grösse der Attractions-Sphären wohl andere regelmässige Prismen entstehen, wenn nur die gegenseitige Stellung eine regelmässige ist, indem z. B. quadratische Prismen gebildet werden, wenn die Mittelpunkte der Anziehung so gegen einander stehen, dass ihre Verbindungslinien Quadrate darstellen. Was die Stellung der Prismen betrifft, welche in Folge der durch Abkühlung oder Austrocknung veranlassten Zusammenziehung der Theile einer Masse entstehen, so gilt dafür das allgemeine Gesetz, dass sie rechtwinkelig gegen die Flächen gerichtet sind, von welchen die Abkühlung oder Austrocknung ausgehet, welches bald die freie Oberfläche, bald die durch eine andere Masse gebildete Fläche ist. Die verschiedene Beschaffenheit der Begrenzung, gegen wel-

1) Considerations on Volcanos. By G. Poulett Scrope. 1825. p. 134 ff. Dieselbe Erklärung obiger Erscheinung, wie sie bei dem Basalte und anderen Säulen-Gebirgsarten so gewöhnlich ist, und im Kleinen nicht selten an dem gefrit-teten Sandstein aus den Gestellen von Schmelzöfen vorkommt, ist von mir bereits seit 1811 in meinen Vorlesungen über Geognosie gegeben worden.

che die Prismen rechtwinkelig gerichtet sind, ist dann Ursache, dass solche bald eine parallele Stellung haben, bald auf verschiedene Weise convergiren und divergiren, womit es denn auch oft zusammenhängt, dass die Prismen entweder ihrer ganzen Länge nach eine gleiche Stärke haben, oder dass ihre Stärke ungleich ist, dass sie sich z. B. gegen das eine Ende verjüngen.

Der Einfluss der Oberfläche auf die Richtungen der Molekularbewegungen in starren Körpern macht sich auch in solchen Massen zuweilen bemerklich, in welchen übrigens die mit der Form vorgehenden Veränderungen den Krystallisationsgesetzen gehorchen. Dieser Einfluss trifft bald die krystallinische Bildung selbst, indem z. B. die Richtung der Krystallachse, oder gewisser krystallinischer Absonderungen dadurch bedingt wird, bald die Masse, abgesehen von der darin vorgehenden krystallinischen Bildung. Das Erstere zeigt sich z. B. in der Richtung der krystallinisch stänglich abgesonderten Stücke, die bei der Umwandlung der amorphen Arsenigen Säure in krystallinische, so wie bei dem Übergange des amorphen Gerstenzuckers in krystallinischen entstehen, welche gegen die Oberfläche, von welcher die Metamorphose ausgeht, normal gestellt erscheinen. Das Andere wird u. A. in den der Oberfläche entsprechenden schaaligen Absonderungen wahrgenommen, welche zuweilen Körper erlangen, die in eine krystallinische Masse umgeändert werden.

Auch centrale Richtungen welche den Molekularbewegungen bei nicht krystallinischer Bildung oft eigen sind, zeigen sich zuweilen bei einer Umformung starrer Körper, die übrigens einem Krystallisationsgesetze folgt. So bemerkte ich, dass bei starker Rothglühhitze gebrannter dichter Gyps, der dadurch in Karstenit umgewandelt wurde, eine versteckt-faserige Structur annahm, wobei die Fasern concentrische Gruppen bildeten. So beobachtete ich, dass bei der Umwandlung von amorpher Arseniger Säure in krystallinische, aus der Oberfläche allmählig concentrisch gruppirte Krystalle hervortraten.

Es wurden oben *bestimmte* und *unbestimmte* Richtungen der in starren Körpern vorgehenden Molekularbewegungen unterschieden. Ohne Zweifel kommen die letzteren bei Weitem am Häufigsten vor. Auch sind sie nicht allein unabhängig, sondern auch in Verbindung mit bestimmten Richtungen den Bewegungen der kleinsten körperlichen Theile eigen. Unabhängig von anderen Richtungen finden sie namentlich überall statt, wo ein krystallinischer

Körper Zersetzungen erleidet, und dadurch in einen zerfallenen oder erdigen Aggregatzustand umgewandelt wird; oder wo ein dichter Körper von muscheligen oder splitterigem Bruch, durch Veränderung der Mischung oder Ausscheidung eines Gemengtheils, einen unebenen oder erdigen Bruch annimmt. Molekularbewegungen in unbestimmten Richtungen fehlen gewiss sehr selten, wo übrigens bestimmte Bewegungsrichtungen die Umformung starrer Körper bewirken. Wenn ein amorpher Körper in einen krystallinischen verwandelt wird, oder ein krystallinischer Körper eine andere krystallinische Form annimmt, so bekommt er nicht selten zugleich in unbestimmten Richtungen Risse und Sprünge. Wenn bei einem Körper durch den Übergang aus einem Aggregatzustande in einen anderen Absonderungen entstehen, die der Oberfläche entsprechen, zugleich aber auch der Bruch eine Aenderung erleidet, so sind den Bewegungen welche das letztere bewirken, unbestimmte Richtungen eigen, während in der Bildung der Absonderungen bestimmte Richtungen sich zu erkennen geben. Auch sind die bestimmten und unbestimmten Bewegungs-Richtungen nicht immer scharf von einander gesondert, sondern zuweilen durch Übergänge verknüpft. Denn wie die Bildung eines splitterigen Bruches sich der einer krystallinischen Textur nähert, so wird in den Bewegungen, von welchen die Bildung eines muscheligen Bruches abhängt, schon eine Hinneigung zu centralen Richtungen erkannt.

Was die *Grösse* der Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern betrifft, so lässt sie sich freilich in vielen, ja wohl in den mehrsten Fällen, nicht genau bestimmen; doch kann man sich mannichmal eine Vorstellung davon verschaffen, und in manchen Fällen dieselbe sogar messen. Die einfachste Art die Grösse der Molekularbewegungen kennen zu lernen, besteht in der Beachtung der Volumenveränderung, welche der Körper durch die Bewegungen der kleinsten Theile erleidet. Es ist, wie oben bereits bemerkt worden, hier nicht die Rede von vorübergehenden Volumenveränderungen, wie sie namentlich in starren Körpern durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur bewirkt werden. Bekanntlich sind diese Veränderungen bei einer grossen Anzahl von Körpern genau ausgemittelt. Aber auch die Grösse bleibender Volumenveränderungen lässt sich in manchen Fällen genau bestimmen; und manche dieser Bestimmungen haben nicht allein einen wissenschaftlichen, sondern zu-

gleich einen, oft sogar bedeutenden, praktischen Werth. Dahin gehört das Schwinden des Thons und der Töpferwaare bei dem Austrocknen und dem Brennen, worüber Al. Brongniart so genaue und umfassende Untersuchungen mitgetheilt hat¹⁾; die Volumenveränderung, welche bei der Verkohlung des Holzes erfolgt, worüber vielfache Untersuchungen angestellt worden, deren Resultate sich in verschiedenen technologischen und forstmännischen Schriften aufgezeichnet finden²⁾. Nicht selten gehen Molekularbewegungen in starren Körpern vor, ohne dass das Äussere eine Veränderung des Umfanges zeigt. In solchen Fällen kann man oft durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes auf gewisse Weise ein Maass der Grösse der Bewegung erhalten, von welchem Mittel bei den nachfolgenden speciellen Untersuchungen zuweilen Gebrauch gemacht worden. Oft erhält man aber auch bestimmte Vorstellungen von der Grösse der Bewegung der kleinsten Theile, durch die Grösse der mit dem Körper vorgegangenen Veränderung der äusseren Gestalt oder der Structur. Wenn man z. B. sieht, dass feinkörniges Stabeisen dadurch, dass es eine lange Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt bleibt, ein grossblättriges Gefüge annimmt; dass amorphes Arsenikglas oder amorpher Gerstenzucker nicht allein allmählig ein krystallinisch-stängliches Gefüge annehmen, sondern dass sogar vollständige Krystalle aus der Oberfläche hervortreten; wenn man beobachtet, dass dichter Karstenit durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft sich in späthigen Gyps umwandelt, dessen Blätter oft eine bedeutende Ausdehnung erlangen; wenn man dann ferner wahrnimmt, dass die mit der Umwandlung von wasserfreiem in wasserhaltigen schwefelsauren Kalk verbundene Bewegung der kleinsten Theile, die Structur ganzer Felsen und Bergmassen umzuändern im Stande ist, Absonderungen und Zerklüftungen der Masse bewirkt, die früher nicht vorhanden waren, und dadurch oft die grössten Zerrüttungen von Felsen und Bergmassen zu Wege bringt; — so wird man wohl auf recht anschauliche Weise von der Grösse der Bewegung, welche mit den kleinsten Theilen vorging, überzeugt werden. — Die Grösse

1) *Traité des Arts céramiques ou des Poteries*, par Alex. Brongniart. 2. Edit. par Alph. Salvétat. Paris 1854. T. I. p. 262. Atlas. Tabl. no. VII.

2) S. u. a. *Handbuch der Eisenhüttenkunde* von Dr. E. J. B. Karsten. 3. Ausg. Zweiter Theil. 1841. S. 264 ff.

der Molekularbewegung ist bei derselben Beschaffenheit der Bedingung, durch welche sie hervorgerufen wird, nach der Natur der Körper oft abweichend; sie kann also specifisch verschieden seyn. Auffallend zeigt sich dieses bei dem Schwinden des Thons und der Töpferwaare, nach den verschiedenen Bestandtheilen des ersteren und der abweichenden Zusammensetzung der Masse der letzteren. Nach Brongniart's Erfahrungen schwinden z. B. die sehr plastischen und leichtflüssigen Massen am Stärksten, die sehr mageren und zugleich strengflüssigen dagegen am Schwächsten. Welch' eine auffallende Verschiedenheit zwischen dem Thon oder einem wasserhaltigen Thonerdesilicat und dem Meerschäum, oder einem wasserhaltigen Talkerdesilicat! Wenn nach den zu Sèvres angestellten Versuchen, der plastische Thon von Dreux im natürlichen Zustande im stärksten Porzellanofenfeuer 10 bis 11 Procent an Volumen verliert, so beträgt dagegen das Schwinden des Meerschäums von Vallecas bei Madrid bei gleichem Hitzgrade, 40 Procent¹⁾. Dass bei ein und demselben Körper die Grösse der Bewegung nach der verschiedenen Wirkung dessen, wovon sie abhängt, sehr abweichend seyn kann, versteht sich von selbst. Hängt z. B. die Bewegung von einer Temperaturerhöhung ab, so wird ihre Grösse nach dem verschiedenen Hitzgrade sehr abweichend seyn, wie sich solches bei dem Thon und der Töpferwaare so auffallend zeigt, und worüber ebenfalls die von Brongniart mitgetheilten Untersuchungen so viel Licht verbreitet haben. Bei einer aus reinem Thon von Dreux geformten Platte von 1 Decimeter im Quadrat, betrug z. B. das Schwinden durch das Lufttrocknen 0,99, durch das Verglühen bei 400° Wedgwood 0,94, durch das Brennen im stärksten Porzellanofenfeuer 0,85. Auf solche Weise lässt sich also zuweilen das Verhältniss, in welchem die Grösse der Bewegung zur Stärke der sie bedingenden Einwirkung steht, durch das Maass genau bestimmen, welches für technische Zwecke von Bedeutung seyn kann. — Bei ein und demselben Körper ist die Grösse der darin vorgehenden Bewegung der kleinsten Theile zuweilen verschieden, nach den abweichenden körperlichen Dimensionen, welches in manchen Fällen, aber durchaus nicht immer, von der Wirkung der Schwere herrührt, welche die Bewegung entweder befördert,

1) A. a. O. Tabl. VII. p. 19.

oder ihr entgegenwirkt. Wenn eine Kugel von Thon in der Hitze nach allen Richtungen gleichmässig schwindet, so ist dieses nicht der Fall, wenn die Gestalt eine zylindrische ist, oder überhaupt, wenn der Thonkörper ungleiche Dimensionen hat. Brongniart bemerkt, dass bei den Thonwaaren im Allgemeinen das Schwinden in senkrechter Richtung grösser als in horizontaler ist, und hat auch darüber lehrreiche Erfahrungen mitgetheilt. Bei einem hohlen Zylinder mit einem Boden aus Porzellanmasse zum gewöhnlichen Service von 1 Decimeter Höhe und 1 Decimeter Durchmesser, betrug z. B. das Schwinden der Höhe nach 13 Procent, in horizontaler Richtung nur 9 Procent ¹⁾. Etwas ganz Ähnliches bemerkt man bei der Verkohlung des Holzes, welches in der Richtung der Fasern eine weit grössere Zusammenziehung erleidet, als senkrecht dagegen. Nach der Länge der Holzfasern beträgt die Zusammenziehung 11 bis 12 Procent ²⁾.

Über die *Geschwindigkeit* der Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern lässt sich am Wenigsten sagen, weil hier die Beobachtungen am Mehrsten im Stiche lassen. Doch wird man auch darüber in manchen Fällen etwas Genaueres erfahren können, wenn man diesen Gegenständen eine grössere Aufmerksamkeit als bisher zuwenden wird. So viel ist aber schon jetzt zu erkennen, dass hinsichtlich der Geschwindigkeit der Molekularbewegungen in starren Körpern die mannichfaltigsten Modificationen und die grössten Extreme statt finden, indem die Bewegung so schnell sein kann, dass sie sich dadurch dem Auge entzieht, aber auch so langsam, dass ein Menschenalter nicht hinreicht, um die dadurch bewirkte Veränderung wahrzunehmen. Zu den auffallendsten Beispielen einer ausserordentlichen Geschwindigkeit der Bewegung der kleinsten Theile und dadurch bewirkten Formveränderung, gehört die höchst merkwürdige Erscheinung an dem *einfachen Jod-Quecksilber*, wenn solches durch Sublimation in höherer Temperatur in schwefelgelben rhombischen Tafeln sich darstellt, die bei der schwächsten Reibung oder bei Berührung mit einer Spitze, sich an der berührten Stelle augenblicklich scharlachroth färben, welche Färbung sich unter einer Bewegung, wie wenn die Masse belebt wäre,

1) A. a. O. Tabl. VII. p. 21.

2) Karsten, a. a. O. S. 267.

fortpflanzt. Die Krystalle des klinorhombischen gelben Jod-Quecksilbers werden auf solche Weise in einem Moment in das monodimetrische rothe Jod-Quecksilber umgewandelt, und aus den wesentlichen Krystallen des ersteren sind nun Afterkrystalle des letzteren geworden. Andere Beispiele für eine so rasche Bewegung der kleinsten Theile in einem starren Körper, dass das Auge nicht im Stande ist sie zu verfolgen, haben meine Versuche über das Ablöschen von Stücken gebrannten Gypses in Wasser gegeben ¹⁾, wobei sich zeigte, dass Stücke dichten Gypses sich augenblicklich in schuppig-körnigen verwandelten, und dass Stücke von späthigem und fasrigem Gyps sich bei der Berührung mit Wasser augenblicklich mit kleinen Gypskrystallen bekleideten, deren Form deutlich zu erkennen war. Dagegen vergehen Monate, bis Stücke von Gerstenzucker eine krystallinische Rinde erlangen; Jahre können vergehen, bis ein Stück amorpher Arseniger Säure sich mit einer krystallinisch-stänglichen Rinde von der Stärke einer Linie bekleidet; und wie viele Hunderte, ja vielleicht Tausende von Jahren mögen verstrichen seyn, bis Gypsfelsen, wie die von Osterode am Harz, aus dem früheren Karstenite sich gebildet und die Structurbeschaffenheiten angenommen haben, welche sie gegenwärtig zeigen, deren Entstehung ohne bedeutende Bewegungen im Innern der starren Masse nicht denkbar sind.

§. 3.

Verschiedenheiten der durch Molekularbewegungen in starren Körpern bewirkten Formveränderungen.

Die Veränderungen der Form, welche durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkt werden, sind überaus mannichfaltig. Es lassen sich indessen zwei Hauptclassen derselben unterscheiden, indem die Formveränderung entweder nur in einer Modificirung eines gewissen Aggregatzustandes, oder in einer wesentlichen Umwandlung desselben besteht. Wenn Stabeisen einer hohen Temperatur eine längere Zeit ausgesetzt ist, so erleidet seine Textur allmählig eine Umänderung; die körnige Structur geht in eine blätterige über, und es können zollgrosse Blätter entstehen, wenn die Einwir-

1) S. meine Bemerkungen über Gyps und Karstenit, i. d. Abhandlungen der Kön. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Dritter Band. 1847. S. 65.

kung eine sehr lange Zeit dauert. Dabei bleibt aber der dreifache, rechtwinkelige Blätterdurchgang derselbe, der auch den kleineren Körnern eigen ist. Anders verhält es sich, wenn die glasige Arsenige Säure in krystallinische umgewandelt wird, oder wenn aus der Zersetzung des Feldspaths Kaolin hervorgeht. Bei der Umwandlung des einen Aggregatzustandes in einen wesentlich davon verschiedenen kommen Unterschiede vor, die sich auf folgende Hauptarten zurückführen lassen:

1. Ein krystallinischer Körper nimmt einen krystallinischen Aggregatzustand von anderer Art an. Aus Krystallen von Schwefel- oder Wasserkies gehen z. B. Krystalle oder krystallinische Massen von Eisenvitriol hervor. Es zeigt sich hierbei der Unterschied, dass die Umwandlung entweder nur die Structur, oder auch die äussere Gestalt betrifft. Es kann das krystallinische Gefüge des Karstenites durch Aufnahme von Wasser in das des Gypses sich verwandeln; es können aber auch auf diese Weise aus Karstenitkrystallen Gypskrystalle entstehen. Zuweilen ändert sich die Structur, ohne dass die äussere Krystallgestalt eine Umänderung erleidet, wie bei der Bildung mancher Afterkrystallisationen. Krystallindividuen von blätteriger Kupferlasur werden in Malachit umgewandelt, wobei im Innern sich Strahlenbüschel bilden, während die äussere Krystallgestalt unverändert bleibt.

2. Der krystallinische Aggregatzustand wird in einen nicht krystallinischen verwandelt, wie bei einer sehr grossen Anzahl von krystallinischen Mineralkörpern, welche durch Zersetzung in einen zerfallenen oder erdigen Aggregatzustand übergehen. Dahin gehören also z. B. die Umwandlungen des Feldspathes in Kaolin, des Eisenspathes in Brauneisenstein, des Antimonglanzes in Antimonocher, des Wismuthes in Wismuthocher. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei Kunstproducten, z. B. bei der Umwandlung des Roh- und Stabeisens in Eisenoxydhydrat. Bei dem Übergange des krystallinischen Aggregatzustandes in einen nicht krystallinischen, erhalten sich zuweilen noch mehr und weniger deutliche Spuren des ersteren, die dann Absonderungen darstellen. So sieht man nicht selten an dem dichten oder ochrigen Brauneisenstein, der aus Eisenspath sich gebildet hat, Absonderungen, welche den Blätterdurchgängen des letzteren entsprechen. Etwas Aehnliches bemerkt man zuweilen an dem aus Antimonglanz entstandenen Antimonocher. War der kry-

stallinische Körper durch Krystallflächen begrenzt, so zeigt sich die äussere Gestalt unverändert, während die krystallinische Structur in eine nicht krystallinische umgewandelt worden, wie solches bei vielen Afterkrystallisationen sich zeigt. Es brauchen hier nur die Umwandlungen von Feldspathkrystallen in Steinmark, von Eisenspathkrystallen in Brauneisenstein als Beispiele erwähnt zu werden.

3. Aus einem nicht krystallinischen Körper wird ein krystallinischer, wohin die Umwandlungen der glasigen Arsenigen Säure in krystallinische, des amorphen Gerstenzuckers in krystallinischen, die Entglasung des Glases gehören. Hierbei erleidet entweder und zwar am Häufigsten, nur die Structur eine Umänderung, oder es gehen aus dem nicht krystallinischen Körper Krystallindividuen hervor, wie es von mir bei der Arsenigen Säure und dem Gerstenzucker beobachtet worden. Ein besonders merkwürdiger Übergang aus einem nicht krystallinischen in einen krystallinischen Aggregatzustand zeigt sich bei gewissen Gehäusen von Schaalthieren und einigen anderen Thiergehäusen, deren kohlensaurer Kalk in Kalkspath umgeändert erscheint.

4. Aus einem nicht krystallinischen Körper geht ein nicht krystallinischer von verschiedenem Aggregatzustande hervor. Dieses kann sowohl bei ursprünglich unorganischen, als auch bei ursprünglich organischen sich zeigen, und kommt eben so wohl bei Naturproducten, als bei Kunstproducten vor. Dahin gehört die Structurveränderung, welche mit dem dichten thonigen Sphärosiderite vorgeht, wenn er durch Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur in thonigen Braun- oder Gelbeisenstein sich umwandelt und schaalige Absonderungen bekommt; oder wenn er durch Erhitzung in thonigen Rotheisenstein umgeändert wird, und dabei stängliche Absonderungen erhält. Dahin ist die Veränderung zu zählen, welche mit dem gewöhnlichen Glase durch Zersetzung vor sich geht, wobei die glasige Beschaffenheit verloren geht, und eine Abblätterung erfolgt. In diese Kategorie gehört die Umwandlung, welche das Holz bei der Verkohlung erleidet, mag diese in der freien Natur, oder künstlich geschehen. Es ist dahin die Umänderung des Aggregatzustandes zu rechnen, welche bei dem fossilen Elfenbein und anderen Zahn- und Knochenresten zuweilen wahrgenommen wird, wenn eine chemische Veränderung damit vorgegangen.

§. 4. *Durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkte Volumenveränderungen.*

Als von der Grösse der Molekularbewegungen in starren Körpern die Rede war, sind beiläufig auch die dadurch bewirkten Volumenveränderungen erwähnt worden, die hier aber auch noch eine besondere Betrachtung verdienen. Bei den Volumenveränderungen in Folge von Molekularbewegungen hat man die Umänderung, welche das Volumen des Körpers im Ganzen, sein äusserer Umfang erleidet, wohl zu unterscheiden von der Veränderung der Dichtigkeit seiner Masse. Beides kann von einander unabhängig, Beides aber auch auf verschiedene Weise verbunden seyn. Es sind Molekularbewegungen in starren Körpern möglich, wodurch die kleinsten Theile nur in eine andere gegenseitige Lage kommen, aber weder die Dichtigkeit, noch die äussere Begrenzung eine Änderung erleidet. Gewöhnlich bewirken aber solche Molekularbewegungen bald das Eine, bald das Andere, bald Beides gemeinschaftlich. Es finden hierbei folgende Haupt-Unterschiede statt.

1. Es gehen Molekularbewegungen in starren Körpern vor, wobei das Volumen des Ganzen bleibt, aber die Dichtigkeit der Masse eine Änderung erleidet. In diesem Falle kann entweder eine Verdichtung, oder eine Auflockerung erfolgen. Das Erstere findet u. a. in geringer Maasse statt, wenn Magneteisenstein mit Beibehaltung der äusseren Krystallgestalt durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenglanz umgewandelt wird, wie sich solches an den schönen Pseudomorphosen aus Brasilien zeigt, an welchen das reguläre Oktaeder des Magneteisensteins unverändert, selbst noch mit glatten und glänzenden Flächen sich erhalten hat, wenn gleich die Masse als Eisenglanz sich darstellt. Eine grössere Verdichtung erscheint u. a. an den aus Pyromorphit hervorgegangenen Pseudomorphosen des Bleiglanzes, an dem sogenannten Blau-Bleierz. Eine Verminderung der Dichtigkeit findet dagegen u. a. bei der Umwandlung des Schwefelkieses in Brauneisenstein statt, welche oft mit vollkommenster Erhaltung der äusseren Krystallgestalt erfolgt.

2. Es finden Molekularbewegungen in starren Körpern statt, wobei das Volumen des Ganzen sich ändert. Es kann dann entweder eine Vergrösserung des Raumes, den der Körper einnahm, oder eine Verkleinerung desselben erfolgen, und in beiden Fällen die Masse bald aufgelockert, bald verdichtet

werden. Wenn das Volumen des Ganzen eines Körpers durch Molekularbewegungen umgeändert wird, so erleidet die äussere Gestalt zuweilen keine merkliche Veränderung. Wenn z. B. Bleiglanz durch Oxydation in Bleivitriol umgewandelt wird, so erhält sich mannichmal die Würfelform; nur erscheinen die Krystalle aufgetrieben, Kanten und Ecken oftmals zugerundet. Ein Eisenstab, eine gusseiserne Kanonenkugel, können in Eisenoxydhydrat umgeändert werden, ohne dass die Form des Stabes oder der Kugel wesentlich verändert sich zeigt, wenn gleich der äussere Umfang eine Erweiterung erlitten hat, und dadurch das Ganze mehr und weniger aufgequollen erscheint.

Etwas Ähnliches zeigt sich oft in den Fällen, wenn eine Volumen-Verminderung eintritt, wie bei dem Verkohlen des Holzes, dem Brennen aus Thon gebildeter Gegenstände, indem, wenn gleich die Dimensionsverhältnisse wohl eine kleine Änderung erleiden, doch die äussere Gestalt im Ganzen dieselbe bleibt. Nicht selten wird indessen auch die ursprüngliche Körperform zerstört, wenn durch Molekularbewegungen das Volumen des Ganzen eine Änderung erleidet. Dieses ist besonders bei manchen chemischen Zersetzungen der Fall, die mit Körpern im rigiden Zustande vorgehen, z. B. bei dem Vitriolesciren des Schwefel- und Wasserkieses; zeigt sich aber auch zuweilen, ohne dass die chemische Constitution verändert wird, z. B. bei der Umwandlung die der Arragonit durch Einwirkung von Hitze erleidet.

II.

Von gewissen, durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen im Besonderen.

1. Molekularbewegungen ohne chemische Veränderungen.

A. Molekularbewegungen ohne Temperaturveränderungen.

§. 5.

Umwandlung der amorphen Arsenigen Säure in krystallinische.

Zu den auffallendsten Erscheinungen von Formveränderungen, welche durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkt werden, ge-

hört unstreitig die Umwandlung der *amorphen Arsenigen Säure* in *krystallinische*, weil hier weder eine Mischungsveränderung die Umänderung des Aggregatzustandes hervorruft, noch eine andere veranlassende Ursache experimentel nachgewiesen werden kann. Schon bei einer früheren Gelegenheit habe ich Beobachtungen über jene höchst merkwürdige Erscheinung mitgetheilt ¹⁾, die ich hier, durch neuere Wahrnehmungen vermehrt, wieder zu geben mir erlaube.

Es ist eine längst bekannte Erscheinung, dass das vollkommen klare Arsenikglas allmählig entglaset und dem Porzellan ähnlich wird. Der zuvor farblose Körper wird weiss; die Durchsichtigkeit verschwindet, indem der Körper zuletzt ganz opak wird. Der lebhafteste und reine Glasglanz verwandelt sich in einen schwächeren Glanz, der dem Wachsartigen hinneigt. Nach den Untersuchungen von Taylor ²⁾ und Guibourt ³⁾ vermindert sich dabei das eigenthümliche Gewicht. Der Erstere fand das des durchsichtigen Glases 3,798, des undurchsichtigen dagegen 3,529. Der Letztere bestimmte das specifische Gewicht des durchsichtigen Arsenikglases zu 3,7385, des undurchsichtigen zu 3,695. Mit der erlittenen Auflockerung ist eine mehr und weniger bedeutende Verminderung der Härte verbunden. Jene kann so weit gehen, dass das feste Glas in eine zerreibliche Masse sich verwandelt, wobei der Bruch erdig wird und der Glanz ganz verschwindet.

Fuchs hat in seiner schönen Arbeit über den Amorphismus die Vermuthung geäußert, dass die glasige Arsenige Säure darum mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit verliert, weil sie sich allmählig in eine krystallinische Masse verwandelt ⁴⁾. Entschiedener hat derselbe diese Meinung in seiner Naturgeschichte des Mineralreichs S. 250 ausgesprochen, wo sich die Bemerkung findet: dass die amorphe Arsenige Säure mit der Zeit weiss, undurchsichtig und porzellanartig wird, auch zum Pulver zerfällt, indem sie wiewohl kaum kennt-

1) Bemerkungen über Arsenige Säure, Realgar und Rauschgelb (Auripigment), i. d. Nachrichten v. d. G. A. Universität u. d. Kön. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen v. J. 1850. S. 5—9.

2) Phil. Mag. J. IX. 482.

3) Journ. de Chim. méd. II. 55.

4) N. Jahrb. d. Chem. u. Phys. v. Schweigger-Seidel. Bd. VII. S. 429.

lich krystallinisch wird. Um zu sehen, ob an dem umgewandelten Arsenikglase etwas Krystallinisches erkannt werden könne, habe ich die aufgelockerte Rinde desselben unter einer etwa 400fachen Vergrösserung betrachtet, aber keine Spur bestimmter krystallinischer Bildung daran wahrnehmen können. Wenn nun gleich diese Beobachtung gegen jene Ansicht zu sprechen scheint, so bin ich doch später auf eine eben so ausgezeichnete als überraschende Weise von der Richtigkeit derselben überzeugt worden. Im Jahre 1835 erhielt ich von der Silberhütte bei St. Andreasberg durch die Güte des Hrn Hüttenmeisters Seidensticker, dem das dortige Arsenikwerk seine treffliche Einrichtung verdankt, ein Probestück des daselbst fabricirten Arsenikglases von etwa 2 Kubikzoll Grösse, welches von demselben gleich nach dem Öffnen des noch warmen Apparates eigenhändig ausgeschlagen und sogleich verpackt worden war, um es mir möglichst unberührt zukommen zu lassen. Das Stück hatte, als ich es erhielt, frische muschelige Bruchflächen, ohne eine Spur von etwas Krystallinischem; es war durchsichtig und farblos, und von durchaus glasartigem Ansehen. Es wurde von mir in ein durch Papier verschlossenes Glas gelegt, und in einer Schieblade meiner metallurgischen Sammlung, die sich neben meinem Wohnzimmer in einem trocknen Locale befindet, aufbewahrt. Es verging eine längere Zeit, ohne dass ich Veranlassung fand, jenes Stück wieder zur Hand zu nehmen. Als dieses aber etwa 10 Jahre nach dem Empfange geschah, hatte sich das äussere Ansehen des Arsenikglases auffallend verändert. Nicht allein war die Hauptmasse porzellanartig geworden, sondern es hatte auch an zwei entgegengesetzten Seiten die der Oberfläche zunächst befindliche Masse den rein muscheligen Bruch eingebüsst, und statt dessen bis auf ein Paar Linien Tiefe, eine dünnstängliche Absonderung angenommen, wobei die Oberfläche rauh und hin und wieder aufgeborsten erschien. Diese Veränderung erregte mein Erstaunen; aber wie sehr wurde dieses noch gesteigert, als ich etwa 5 Jahre später jenes Stück einmal wieder betrachtete, und nun nicht allein die dünnstängliche Bildung weiter fortgeschritten fand, indem sie an manchen Stellen bis auf 4 franz. Linien eingedrungen war, sondern sogar die eine frei liegende Oberfläche der stänglichen Masse mit einer grossen Anzahl grösserer und kleinerer, zum Theil sehr deutlicher oktaedrischer Krystalle besetzt fand! Unter den Krystallindividuen haben manche die

Grösse einer halben franz. Linie. Sie sind zum Theil zu kleinen Büscheln vereinigt, wodurch die ganze Oberfläche ein drusiges, zerborstenes, hin und wieder aufgeblähetes Ansehen erhalten hat. Es war zugleich eine halbkugelförmige, mit kleinen Krystallen bekleidete Masse von $2\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser aus der Oberfläche hervorgetreten. Die stänglich abgesonderten Stücke der unter den Krystallen befindlichen Rinde, welche gegen die Oberfläche senkrecht stehen, verlaufen in die sie berührenden Krystalle; deren Gruppen wie aus der Oberfläche hervorgetrieben erscheinen. Die Krystalle sind weiss wie die übrige Masse, aber stärker glänzend und durchscheinender als diese.

Um von der sehr langsam fortschreitenden Umänderung einen entschiedeneren Eindruck zu erlangen, betrachtete ich das beschriebene Stück, welches unter denselben Verhältnissen wie früher aufbewahrt wurde, erst jetzt nach dem Verlaufe von 5 Jahren wieder, und erkannte eine neue, merkliche Veränderung desselben. Die krystallinisch-stängliche Rinde hatte sich zwar nicht besonders erweitert, aber die freie Oberfläche hatte dadurch ein anderes Ansehen gewonnen, dass mehrere halbkugelförmige Massen, die jetzt zu grösseren, nierenförmigen, mit Krystallen bekleideten Massen vereinigt erscheinen, hervorgetreten waren, wodurch das Stück noch stärker als früher aufgeborsten sich darstellt, und dass sich auf der Oberfläche eine noch grössere Anzahl von oktaedrischen Krystallen ausgebildet hat.

Was ist es nun, wodurch die in der amorphen Masse schlummernde Tendenz, aus dem Stande der Spannung, in den des ruhigen, dauernden Gleichgewichtes des krystallinischen Zustandes überzugehen, geweckt wird; darf man mit Graham annehmen, dass das Freiwerden von latenter Wärme die Ursache dieser Erscheinung ist? Und wie mag es zugehen, dass bei gleicher Beschaffenheit der äusseren Umstände, doch verschiedene Stücke von Arsenikglas sich hinsichtlich der damit vorgehenden Umänderung sehr abweichend verhalten können? In einem späteren Jahre erhielt ich auf der Silberhütte bei St. Andreasberg ein Stück Arsenikglas von völlig frischer Beschaffenheit, welches in meiner Sammlung neben dem zuvor beschriebenen aufbewahrt wurde. Es hat jetzt ebenfalls ein porzellanartiges Ansehen angenommen, aber eine völlig glatte Oberfläche behalten. Um die innere Beschaffenheit zu untersuchen, wurde jenes Stück durchgeschlagen. Das Innere war

noch vollkommen glasig, und nur das Äussere verändert. Dabei ist es aber auffallend, dass die von Aussen nach Innen fortschreitende Umänderung an verschiedenen Stellen sehr abweichend eingedrungen ist. An einem Theile der Oberfläche ist die Stärke der ungeänderten Rinde kaum messbar; wogegen an anderen Stellen die porzellanartige Masse, in welcher der früher grossmuschelige Bruch in einen kleinmuscheligen, theilweis unebenen, verwandelt worden, ein Paar Linien dick ist. Dabei zeigt sich die Begränzung derselben nach Innen sehr unregelmässig. Es scheint hieraus zu folgen, dass in der sehr gleichartig erscheinenden Masse des Arsenikglases doch gewisse Verschiedenheiten des Aggregatzustandes vorhanden sind, welche ein ungleiches Fortschreiten der Entglasung bewirken. Auch mag es darin, so wie in anderen befördernden oder hemmenden Umständen liegen, dass überhaupt die Grösse der Umwandlung des Arsenikglases nicht allein von der Zeitdauer abhängig ist. Denn es mag wohl oft das Arsenikglas ein höheres Alter erreichen, als das oben beschriebene Stück in meiner Sammlung gegenwärtig hat, ohne eine so auffallende Umänderung zu zeigen, als von mir an jenem beobachtet worden. Wenn bei dem gewöhnlichen Glase, welches nicht gehörig abgekühlt worden, zuweilen wahrgenommen wird, dass es eine längere Zeit sich erhält, ohne zu zerspringen; dass dann aber plötzlich einmal die Spannung in ihm aufgehoben wird, und ein Zerspringen erfolgt; so wird man bei einiger Aufmerksamkeit doch irgend eine äussere Veranlassung, einen, wenn auch sehr geringen, z. B. durch Luftzug bewirkten, Temperaturwechsel als die Ursache erkennen; so wie bei den gelben Krystallen des Einfach-Jod-Quecksilbers eine wenn auch noch so geringe mechanische Einwirkung erforderlich ist, um die Bewegung der kleinsten Theile, und dadurch die plötzliche Umänderung in die rothen Krystalle einzuleiten. Bei der Umwandlung der amorphen Arsenigen Säure in krystallinische ist dagegen bis jetzt die Veranlassung noch gänzlich verborgen. Denn wenn man auch mit Graham annehmen will, dass das Freiwerden von latenter Wärme die Umänderung bedinge, so ist damit doch nicht erklärt, wodurch dieses Freiwerden bei der amorphen Arsenigen Säure hervorgerufen wird.

§. 6.

Umwandlung des amorphen Rohrzuckers in krystallinischen.

Die allmähliche Umwandlung des *amorphen Rohrzuckers* oder sogenannten *Gerstenzuckers (Bonbons)* in krystallinischen Zucker hat grosse Ähnlichkeit mit der im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Umänderung der amorphen Arsenigen Säure in krystallinische. Der frisch bereitete Gerstenzucker hat einen muscheligen, glasartig glänzenden Bruch, und ist mehr und weniger durchsichtig, wobei er bald farbenlos, bald gelblich ist. Nach einiger Zeit verliert er die Durchsichtigkeit. Er bekommt ein trübes, milchiges Ansehen, welche Umänderung sich von Aussen nach Innen verbreitet, indem zugleich der glasartige Glanz des Bruches in einen wachsartigen sich verwandelt ¹⁾. Dieser Zustand dürfte schon eine Veränderung in der Lage der kleinsten Theile, den Anfang von Molekularbewegungen in der Masse, andeuten. Später zeigt sich eine auffallende Umänderung der Structur, indem an der Oberfläche die Bildung einer faserigen oder krystallinisch-stänglichen Absonderung beginnt. Die krystallinische Bildung schreitet nicht selten so weit fort, dass deutliche Krystallindividuen sich von einander sondern, an welchen eine prismatische Form, mit einem vertikalen Blätterdurchgange zu erkennen ist ²⁾. Die Fasern, Stängel und Prismen sind rechtwinkelig gegen die äusseren Begrenzungsflächen gerichtet. Mit der faserigen Absonderung ist seidenartiger Glanz verbunden, der bei der Erweiterung der Krystallflächen in Glasglanz übergeht. Die Fasern, Stängel und Prismen nehmen an den Bonbons, die gewöhnlich eine viereckige, flache Form haben, von Aussen nach Innen allmählig an Länge, bis zur gegenseitigen Berührung zu. Alsdann tritt

1) In diesem Zustande ist der Gerstenzucker oft der molkenfarbenen Abänderung des *Nephrites*, dem Stein *Yü* der Chinesen, sehr ähnlich.

2) Dem Rohrzucker ist bekanntlich ein klinorhombisches Krystallisationssystem eigen, mit einem ausgezeichneten, vertikalen Blätterdurchgange nach *B*. Die gewöhnlichste Form ist ein irregulär sechsseitiges, durch 4 Flächen *E* und 2 Flächen *B* gebildetes, an den Enden durch 2, gegen *B* unter verschiedenen Winkeln geneigte Flächen zugeshärftes Prisma. Vergl. Wolf, im Journ. für prakt. Chemie. XXVIII. 129. Hankel, in Poggendorff's Annalen. XLIX. 495. Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie. 1855. S. 397. Fig. 387—394.

eine Sonderung der beiden krystallinischen Lagen ein, und in dem zwischen ihnen entstehenden Raume bilden sich nun auch an den Enden der prismatischen Krystalle Zuschärfungsflächen aus, die sich oft vollkommen nett und glasartig glänzend darstellen. Auch ausserdem entstehen zuweilen in der Masse des Gerstenzuckers einzelne Höhlungen, in welchen ausgebildete Krystallenden wahrgenommen werden ¹⁾).

Diese Umänderung erfolgt an dem Gerstenzucker bald rascher, bald langsamer. Ich habe gesucht die Bedingungen für den ungleichen Verlauf dieser merkwürdigen Erscheinung aufzufinden, bin aber in dieser Hinsicht bis jetzt zu keinem sicheren Resultate gelangt. Sowohl die Bereitungsart, als auch die verschiedene Stärke der Stücke, so wie die Temperatur und der Feuchtigkeitszustand der umgebenden Luft, scheinen von Einfluss darauf zu seyn. Mit Gewissheit glaube ich aber gefunden zu haben, dass die Umänderung des Aggregatzustandes von einem Gewichtsverluste begleitet ist, und dass dieser von der Ausscheidung des Wassers herrührt, welches der Gerstenzucker bei der Bereitung aufgenommen hatte, das doch aber ohne Zweifel nur mechanisch in ihm enthalten ist, und nicht zu seiner chemischen Constitution gehört. Diese Wasseraufnahme scheint zu schwanken, und selbst in verschiedenen, gleichzeitig bereiteten Stücken etwas verschieden zu seyn. Um die Veränderungen welche mit dem Gerstenzucker allmählig vorgehen genauer verfolgen zu können, liess ich mir einzelne Platten von der Stärke von 3—4 Par. Linien verfertigen. Herr Doctor Wicke hatte die Güte den bei der Bereitung aufgenommenen Wassergehalt zu bestimmen ²⁾), welcher im Mittel 2,13 Pro-

1) Die Entstehung von Lücken in der Masse des Gerstenzuckers, welche vorher fehlten, hat bereits Braconnot beobachtet. Vergl. Frankenheim a. a. O. S. 399.

2) Herr Doctor Wicke hat die Güte gehabt, mir Folgendes über seine Versuche mitzutheilen. „Der geschmolzene Zucker fing auf 100° im Luftbade erhitzt, zu schwitzen an. Er wurde weich, und bei einer Temperatur von 100° war er ganz flüssig. Bei dieser Temperatur wurde der Wassergehalt bestimmt. Er betrug im Mittel von mehreren, mit verschiedenen Stücken vorgenommenen Bestimmungen 2,13 Procent. Höher durfte die Hitze nicht steigen, wenn nicht Zersetzung eintreten sollte. Wurde der von seinem Wasser befreiete Zucker noch warm mit wenig Wasser übergossen, so wurde dieses vollkommen gebun-

cent betrug. Die zur Beobachtung der Umänderung bestimmten Stücke wurden in einem trockenen Local, unter Glas, bei einer Temperatur von etwa $15-17^{\circ}$ R. aufbewahrt. Erst nach einem Monate wurde der Gerstenzucker trübe. Nach zwei Monaten hatten sich auf der rauhen Oberfläche der Stücke und auf muscheligen Bruchflächen, einzelne, concentrische, krystallinische Gruppen gebildet, welche weniger glänzende Flecken darstellten, die sich allmählig erweiterten, und zum Theil in einander verliefen. Erst nach fünf Monaten zeigten sich deutliche Spuren von der Bildung einer krystallinischen, stänglichen Rinde. Auch hatten sich im Innern einzelne Höhlungen gebildet, in welchen Spuren von Krystallen zum Vorschein kamen. Nach dieser Zeit hatte ein Stück 2,42 Prct., ein anderes 2,75 Prct., ein drittes 3,31 Prct. an Gewicht verloren. Später nahmen sämtliche Stücke wieder etwas an Gewicht zu, woraus auf eine Einsaugung von Feuchtigkeit aus der Luft zu schliessen sein dürfte, welches sich auch in dem Schwitzen und Klebrigwerden der Oberfläche zu offenbaren schien. Dass die Umänderung dieser Stücke ungleich langsamer erfolgte, als ich sie sonst bei anderen, dünneren Stücken beobachtet hatte, mochte wohl mit in der grösseren Stärke jener, und der daher langsameren Ausscheidung des Wassers liegen, vorausgesetzt, dass diese wirklich zu den Bedingungen der Umänderung des amorphen in den krystallinischen Aggregatzustand des Zuckers gehört. Einige Stücke zeigten die merkwürdige Erscheinung, dass sich aus der Oberfläche kleine Halbkugeln erhoben, an welchen zum Theil Spuren von Krystallflächen sichtbar wurden. Ausserdem traten einzelne Krystallindividuen und auch Krystallgruppen mit mehr und weniger deutlichen Flächen, aber mit gerundeten Kanten und Ecken, bis zur Grösse von mehreren Linien aus der Oberfläche hervor, welches um so auffallender sein musste, da andere Stücke, die unter denselben Verhältnissen neben jenen aufbewahrt wurden, diese Umänderung nicht zeigten.

den. Es wurde aufgesogen und der Zucker wurde fest. Es bedurfte einer grossen Menge Wasser um ihn dann aufzuweichen. Die Löslichkeit des Zuckers in Wasser schien eine ganz andere zu seyn. Etwas Ähnliches ist von Städler und Krause (Pharmac. Central-Blatt. Nr. 59. 1854.) an dem entwässerten Milchezucker beobachtet worden. War der geschmolzene Rohrzucker bis auf 140° gebracht, so hatte er nach dem Erkalten seine Durchsichtigkeit verloren. Er sah aus, wie der an der Luft blind gewordene Gerstenzucker“.

Alle diese Erscheinungen zeigen viel Ähnliches mit denen, welche in Ansehung der Umwandlung der amorphen Arsenigen Säure in krystallinische von mir beobachtet worden. Bei dem Gerstenzucker scheint indessen die Ausscheidung von mechanisch darin vorhandenem Wasser die Umwandlung wo nicht zu bedingen, doch wenigstens zu begünstigen. Nach Graham's Versuchen kann unter gewissen Umständen auch eine *plötzliche* Umänderung des amorphen Zuckers in krystallinischen erfolgen, welche von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist; daher derselbe auch bei der *allmählichen* Umwandlung das Freiwerden von latenter Wärme als Ursache derselben ansieht, wiewohl man nicht im Stande ist, dieselbe zu erkennen ¹⁾. Die von ihm beschriebene Umänderung des amorphen Zuckers in krystallinischen erfolgt bei dem Übergange einer geschmolzenen und noch weichen Masse in den starren Aggregatzustand, und gehört daher nicht in die Kategorie der Erscheinungen, welche hier betrachtet werden.

B. Molekularbewegungen welche durch Temperaturveränderungen veranlasst werden.

§. 7.

Umänderung des Arragonites durch Erhitzung.

Der *Arragonit* bietet ein merkwürdiges Beispiel von Molekularbewegungen im starren Zustande dar, welche durch Erhitzung veranlasst werden. Berzelius hat zuerst auf den Unterschied aufmerksam gemacht, der zwischen *Kalkspath* und *Arragonit* statt findet, wenn Beide etwa bis zum Rothglühen erhitzt werden, wobei der Kalkspath keine Veränderung erleidet, während der Arragonit zerfällt. Richtet man die Löthrohrflamme auf einen grösseren Ar-

1) „Lässt man geschmolzenen Zucker bis auf ungefähr 38° C. abkühlen und zieht man ihn dann, während er noch weich und zähe ist, rasch und öfters aus, indem man ihn stets doppelt zusammenlegt, bis er endlich aus einer Masse von Fäden besteht, so steigt die Temperatur so hoch, dass sie der Hand unerträglich wird. Mittelst des Thermometers fand Graham, dass sich in einer beträchtlichen Masse in weniger als zwei Minuten, die Temperatur von 40° auf 80° erhob. Nach diesem Freiwerden von Wärme bildet der Zucker beim Abkühlen nicht mehr eine glasartige Masse, sondern er besteht dann aus kleinen Körnern von Perlglanz“. Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. I. S. 61.

ragonitkrystall, so erfolgt an der getroffenen Stelle plötzlich eine Bewegung. Der Krystall bekommt Risse, er schwillt an, und zertheilt sich in kleine Splitter von weissem, opakem, emailartigem Ansehn, in welche er bald gänzlich zerfällt. Haidinger hat es zuerst ausgesprochen ¹⁾, dass bei diesem Vorgange der *Arragonit* wahrscheinlich in *Kalkspath* umgewandelt werde, welcher ungefähr in dem Verhältnisse von 29:27 mehr Raum als der Arragonit erfordert, obgleich das Mischungsverhältniss im Wesentlichen bei Beiden gleich ist. Die von G. Rose angestellten gründlichen Untersuchungen haben diese Ansicht bestätigt ²⁾. Es ist mir übrigens, selbst bei starker Vergrösserung, nicht gelungen, in den Theilchen in welche der Arragonit durch Erhitzung zerfällt, eine Spur von Kalkspathstruktur zu erkennen. Vielleicht ist die zu rasche Einwirkung der Gluth durch die Löthrohrflamme Ursache, dass die dem Kalkspathe eigenen Blätterdurchgänge nicht zur Ausbildung gelangen konnten. Mitscherlich fand am Vesuv in einem Gestein, auf welches die vulkanische Hitze eingewirkt hatte, einen Arragonitkrystall, dessen äussere Schicht in Kalkspath umgewandelt war, während die innere Masse noch Arragonit blieb. Die Hitze hatte nach der Vermuthung Mitscherlich's, so langsam darauf gewirkt, dass, was sich in Kalkspath veränderte, die Form desselben annehmen konnte, so dass die Kruste des Arragonitkrystalls aus einer grossen Anzahl von Kalkspathkrystallen besteht, an denen sich die Rhomboederflächen erkennen lassen ³⁾.

Haidinger hat eine merkwürdige Pseudomorphose von Kalkspath nach Arragonit beschrieben ⁴⁾, deren Vorkommen zu der Annahme berechtigt, dass die Umwandlung durch Einwirkung einer höheren Temperatur verursacht worden. Bei Schlackenwerth in Böhmen finden sich nämlich zwischen den Schichten von mehr und weniger festem Basalttuff Massen, aus deren Gestalt und Oberfläche unzweifelhaft hervorgeht, dass sie von Baumstämmen herrühren. Der innere Raum den das Holz vorher erfüllte, ist durch strahlige Gruppen von Krystallen ersetzt, deren Gestalt zeigt, dass sie ursprünglich Arragonit waren,

1) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. XI. 177.

2) Daselbst. XLII. 360 ff.

3) Daselbst. XXI. 157.

4) Daselbst. XXXV. S. 179.

die aber nicht den muscheligen Bruch dieses Minerals besitzen, sondern aus Kalkspathindividuen zusammengesetzt sind. Zu Hofgeismar unweit Cassel kommt im Basaltconglomerat eine verwandte Bildung vor. Das Gestein hüllt Stücke von holzförmiger Braunkohle ein, in welcher sich concentrisch gruppirte Prismen von Arragonit finden. An anderen Stücken ist die Braunkohle mehr und weniger in Arragonit umgewandelt; es ist eine wahre Verdrängungs-Pseudomorphose von Arragonit nach holzförmiger Braunkohle. Die Stelle der Holzfibern nimmt Arragonit ein, an welchem die Holztextur sich vollkommen erhalten zeigt. Hin und wieder hat die Krystallisationstendenz dem Arragonite eine mehr selbständige Form ertheilt, indem seine Fasern concentrische Gruppen bilden, und an freien Enden in deutliche Krystalle ausgehen; so wie einzelne, von einander gesonderte Fibern auch wohl bedrust erscheinen. Die zuvor erwähnten Arragonitkrystalle in der holzförmigen Braunkohle sind zum Theil ganz unverändert. Manche sind aber von einer gelblichweissen, opaken, emailartigen Rinde bekleidet, während das Innere den ursprünglichen, mit Halbdurchsichtigkeit verbundenen Glanz besitzt. Der pseudomorphische Arragonit hat auch zum Theil noch in Ansehung des Bruches, des Glanzes und der Durchscheinheit das ursprüngliche Ansehen; theilweise hat sich solches indessen nur im Innern der Fasern erhalten; oder es erscheint auch die ganze faserige Masse gelblich weiss, seidenartig schimmernd, nur an den Kanten durchscheinend, und im Querbruche erdig und matt. Obgleich von Kalkspathtextur nichts sichtbar ist, so scheint doch der Arragonit von Hofgeismar theilweise gleich dem von Schlackenwerth, durch höhere Temperatur eine Veränderung erlitten zu haben, welche derjenigen nicht unähnlich ist, welche die Löthrohrflamme an Arragonitkrystallen bewirkt.

Die von Haidinger erwähnten Pseudomorphosen von Kalkspath nach Arragonit von Herrengrund in Ungarn ¹⁾, welche zugleich mit ausgezeichneten Arragonitkrystallen auf solche Weise vorkommen, dass sie stets den oberen Theil der Druse einnehmen, während die unteren Partien den Arragonit enthalten, begründen nach seiner Bemerkung die Annahme, dass eine von oben nach unten fortgeschrittene Abkühlung, Ursache jener Bildung war.

1) Poggendorff's Annalen. LIII. S. 141.

Krystalle von Arragonit sind zuweilen von Kalkspathkrystallen überzogen. Ich besitze eine Druse mit grossen zusammengesetzten, prismatischen Krystallen von Arragonit aus dem Basalte der Blauen Kuppe bei Eschwege, deren Oberfläche mit Gruppen kleiner Kalkspathkrystalle bedeckt ist. Dem Herrn Hüteneleven Ulrich am Communion-Unterharz, verdanke ich Drusen von einfachen pyramidalen Arragonitkrystallen vom Iberge bei Grund am Harz, welche ganz und gar mit kleinen rhomboedrischen Kalkspathkrystallen bekleidet sind; wobei es auffällt, dass die Arragonitkrystalle klar, die Kalkspathkrystalle dagegen trübe sind. Dieses Vorkommen könnte vielleicht auf den Gedanken führen, dass die Kalkpathrhomboeder durch Umbildung der Arragonitkrystalle entstanden seyen; zu welcher Annahme doch aber kein hinreichender Grund vorhanden seyn dürfte. Die Art wie die Arragonitkrystalle mit den Kalkspathkrystallen bekleidet sind, scheint mir nur anzudeuten, dass die ersteren früher als die letzteren sich ausbildeten.

Bei dieser Gelegenheit möge auch die so häufig sich zeigende Umwandlung der Schaalen von Conchylien, von Echiniten, der Gehäuse von Korallen und anderer Seethiere in Kalkspath erwähnt werden. Da die arragonitartige Natur für die Conchylienschaalen durch die Untersuchungen von Necker und De-la-Bèche, für die Korallengehäuse durch die Beobachtungen von Dana höchst wahrscheinlich gemacht worden, indem sowohl die Härte, als auch das specifische Gewicht weit eher auf Arragonit als auf Kalkspath schliessen lässt ¹⁾, so scheint bei jenen Thiergehäusen allmählig eine ähnliche Metamorphose vorgegangen zu seyn, als bei dem Arragonit durch Erhitzung plötzlich erfolgt. Es scheint mir wenigstens wahrscheinlicher zu seyn, dass der Kalkspath, welcher jetzt den Raum der Gehäuse jener vormaligen Thiere erfüllt, durch Umwandlung entstanden ist, und nicht durch Verdrängung der Theile der ursprünglichen Gehäuse, die Form derselben angenommen hat. Ob vielleicht erhöhte Temperatur den Umwandlungsprocess begünstigt hat, mag dahin gestellt bleiben. Ohne Zweifel ist die Umänderung und die damit verbundene Bewegung der kleinsten Theile höchst langsam vor sich gegangen. Nur auf solche Weise konnte der Kalkspath vollkommen krystallinisch sich ausbilden,

1) Vergl. Naumann's Lehrbuch der Geognosie. I. S. 747.

wobei die in andere Lagen versetzten Theilchen sich regelmässig ordneten, und selbst in Beziehung auf die Form der Gehäuse bestimmte Lagen annahmen, worüber besonders Blum mehrere schätzbare Beobachtungen mitgetheilt hat ¹⁾. Für die lange Dauer des Umbildungsprocesses, und vielleicht auch für die Einwirkung höherer Temperatur, dürfte u. a. sprechen, dass die Umwandlung der Gehäuse in Kalkspath vornehmlich in älteren Gebirgsgebilden, und nur selten in tertiären und noch jüngeren Formationen vorzukommen pflegt. Nicht immer hat sich aus den Thiergehäusen vollkommener Kalkspath gebildet; mannichmal ist Faserkalk, oder schuppig-körniger Kalk, oder selbst dichter Kalkstein daraus geworden. In den beiden letzteren Varietäten stellen sich besonders oft die Korallenversteinerungen dar. Dass die Umwandlung der Gehäuse und die Ausfüllung der Räume, welche das Thier einnahm, oft gleichzeitig erfolgte, wird angenommen werden müssen. Dass aber dennoch Beides als etwas von einander Unabhängiges zu betrachten ist, wenn es gleich häufig verbunden und dann nicht selten auf solche Weise vorkommt, dass eine scharfe Gränze zwischen Beidem nicht wahrzunehmen, dürfte daraus hervorgehen, dass die Gehäuse oft umgewandelt erscheinen, ohne dass der Raum, den das Thier selbst einnahm, ausgefüllt ist; oder dass eine solche Ausfüllung statt findet, während das Gehäuse entweder sich unverändert erhalten hat, oder zerstört worden. Nicht selten findet aber auch eine scharfe Gränze zwischen dem im Kalkspath umgeänderten Gehäuse, und der entweder völligen oder theilweisen Ausfüllung des inneren Raumes statt, und eine solche Verschiedenheit der Massen, woraus das vormalige Gehäuse und die innere Ausfüllung besteht, dass die Annahme einer ganz getrennten und verschiedenzeitigen Bildung zulässig ist. Auf der anderen Seite ist nicht wohl zu verkennen, dass die Gehäuse der Thiere, indem ihre kohlen saure Kalkerde von kohlen saurehaltigem Wasser aufgelöst wurde, oft das Material für die Ausfüllung der von den Thieren zuvor eingenommenen Räume dargeboten haben; dass damit die häufige Zerstörung der Gehäuse zusammenhängt; und dass der aus der Auflösung sich wieder absetzende Kalk dann mannichmal auch die Räume wieder erfüllt haben mag, welche früher von den Gehäusen eingenommen wurden.

1) Nachtrag zu den Pseudomorphosen des Mineralreichs. 1847. S. 161 ff.

§. 8.

Umwandlung des entwässerten Gypses in Karstenit durch hohe Temperatur.

Wird der Gyps mässig gebrannt, so verliert er bekanntlich das in ihm enthaltene Wasser, erlangt aber zugleich die Eigenschaft, das verlorene wieder aufzunehmen, zu binden, und damit auf's Neue zu erhärten. Durch das Entweichen des Wassers erleidet die Masse des Gypses eine bedeutende Auflockerung, wobei sie in den Aggregatzustand übergeht, der von mir bei einer früheren Gelegenheit mit dem Namen des *zerfallenen* belegt worden ¹⁾. Wird aber die Temperatur über den Grad erhöht, bei welchem das Wasser vollkommen entweichen konnte, wird, wie man zu sagen pflegt, der Gyps *totd gebrannt*, so geht eine neue Veränderung in der Masse vor, indem solche sich vedichtet, und, bei angemessener Steigerung der Hitze, den krystallinischen Zustand des natürlichen wasserfreien schwefelsauren Kalkes, des *Karstenites* oder *Anhydrites* annimmt. Nur diese letztere Umänderung gehört zu der Abtheilung von Erscheinungen, von welchen in diesem Abschnitte gehandelt wird, nemlich zu den durch Molekularbewegungen in starren Körpern bewirkten Formumänderungen, welche nicht durch Mischungsveränderungen bedingt werden. Über diese Umwandlung sind von mir bereits bei einer früheren Gelegenheit folgende Beobachtungen mitgetheilt worden ²⁾.

Wird reiner dichter Gyps oder sog. Alabaster, dessen specifisches Gewicht = 2,312, und der im natürlichen Zustande einen splittrigen Bruch und Durchscheinheit besitzt, bei einer Temperatur gebrannt, welche hinreicht, ihm den Wassergehalt zu entziehen, so verliert er die Durchscheinheit; er nimmt zugleich einen erdigen Bruch an, und wird zerreiblich. Wird er dagegen eine längere Zeit einer starken Rothglühhitze, die zu etwa 600° C. geschätzt werden kann, ausgesetzt, so verschwindet das erdige Ansehen wieder, und seine Lockerheit vermindert sich; es tritt in seinem Innern eine deutliche Anlage zur Faserbildung hervor, die theils verworren, theils in concentrischen Gruppen erscheint, womit ein seidenartiger Schimmer verknüpft ist. Der zerfallene

1) Bemerkungen über Gyps und Karstenit i. d. Abhandl. d. Kön. Gesellsch. d. W. zu Gött. III. S. 59.

2) Daselbst S. 61.

Zustand hat sich in einen unvollkommen krystallinischen verwandelt. Bei einem Stücke Alabaster, welches zwei Stunden lang in heftiger Rothglühhitze erhalten war, wurde das specifische Gewicht 1,849 gefunden, also zwar geringer als das des rohen, doch aber schon etwas grösser, als das eines bei geringer Hitze gebrannten Gypses, welches 1,829 betrug. Von demselben Alabaster wurde ein Stück einige Zeit lang einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher Kupfer schmilzt, die nach Daniell nahe an 1100° C. beträgt. Der Alabaster hatte in dieser Gluth keine Schmelzung erlitten, war aber etwas klingend, durchscheinend, sehr fein krystallinisch-körnig, und leicht zerbrechlich geworden. Sein specifisches Gewicht betrug in diesem Zustande 2,776, welches dem mittleren eigenthümlichen Gewichte des natürlichen wasserfreien schwefelsauren Kalkes gleich kommt. Späthiger Gyps einer ähnlichen Hitze ausgesetzt, kam schneeweiss, schwach durchscheinend, wenig aufgeblättert, nach den Nebenabsonderungen sich zertheilend, auf den Flächen dieser matt, auf den dem Hauptblätterdurchgange entsprechenden Absonderungen wenig fettartig schimmernd, leicht zerreiblich, und sandig anzufühlen aus dem Feuer. Das specifische Gewicht betrug 2,748.

Vergleicht man die Molekularbewegungen, welche durch hohe Temperatur in dem Arragonite und in dem durch schwache Gluth entwässerten und aufgelockerten Gypse hervorgerufen werden, so ergiebt sich, dass indem bei beiden die kleinsten Theile in veränderte Lagen gebracht werden, bei dem Arragonite durch Rothglühhitze zugleich eine plötzliche Ausdehnung, bei dem entwässerten Gypse dagegen eine Verdichtung erfolgt, welche mit der Zunahme der Temperatur allmählig wächst.

§. 9.

Veränderung der Structur des Stabeisens durch Erhitzung.

Das Eisen, welches sich vor allen anderen Metallen durch die Mannichfaltigkeit seiner Abänderungen und durch die grosse Veränderlichkeit seiner Beschaffenheiten auszeichnet, woraus für seine Nutzbarkeit eben so grosse Vortheile erwachsen als seine Behandlung für die verschiedenen Zwecke dadurch oft erschwert wird, hat auch die Eigenschaft vor allen übrigen Metallen voraus, dass sein Gefüge auf mannichfaltige Weise abändert, und dass die bei

einer gewissen Behandlung erlangte Structur, durch zufällige oder absichtliche Einwirkungen sehr leicht umgeändert werden kann. Solche Umänderungen sind natürlicher Weise ohne Bewegungen der kleinsten Theile nicht möglich, und diese erfolgen bald langsamer bald schneller oftmals, ohne dass der rigide Zustand aufgehoben wird, und die chemische Natur eine Änderung erleidet. Rinman hat bereits bemerkt ¹⁾, dass wenn man zähes und sehniges Eisen langsam glüht und durchschlägt, ohne es vorher zu hämmern, das Fadige desselben verschwindet und der Bruch ein körniges Ansehn erhält ²⁾. Schon eine geringe aber dauernde Temperaturerhöhung vermag in der Structur des Stabeisens eine Veränderung hervorzubringen; starke Erhitzung ist dagegen im Stande in kurzer Zeit das Gefüge des Eisens merklich zu modificiren. Mit solchen Veränderungen der Structur sind oft die auffallendsten Umänderungen anderer Eigenschaften, namentlich der Ductilität, der Festigkeit verknüpft.

Bekanntlich erleidet das Stabeisen, wenn es überhitzt und nicht unter gehöriger Decke vor dem Gebläse geglühet wird, eine nachtheilige, die Ductilität zerstörende Umänderung, welche man das *Verbrennen* nennt. Das durch anhaltende, trockene Schweissitzen erhaltene sogenannte *verbrannte* Stabeisen, ist, wie Karsten bemerkt ³⁾, deshalb nicht mürbe und brüchig geworden, weil es — wie die Analysen von solchem Eisen ergeben, — seinen Gehalt an Kohle gänzlich verloren, sondern weil es eine Veränderung im Gefüge erlitten hat, indem die zackig-sehnige Bruchfläche verschwunden und statt derselben eine krystallinisch-körnige Textur eingetreten ist, welche, wenn das Verbrennen in einem hohen Grade statt fand, sogar zu Rissen und Sprüngen in der Eisenmasse Veranlassung giebt, und den Zusammenhang theilweise aufhebt. Diese Aufhebung des Zusammenhanges steht mit dem Hervortreten der krystallinischen Textur in Verbindung. Schon Rinman hat die Ansicht geäußert ⁴⁾, dass sich die Stellung oder die Lage der Theilchen des Eisens durch die blosse

1) Geschichte des Eisens von Sven Rinman. A. d. Schwed. von Karsten. I. S. 494.

2) Alexander von Humboldt erwähnt im *Cosmos* (I. 271.) die Verschiebbarkeit der kleinsten Theile eines Körpers, ohne dass ein flüssiger Zustand eintritt, und führt unter den Beispielen den Übergang des fasrigen Gewebes des Eisens in körniges durch erhöhte Temperatur an.

3) Eisenhüttenkunde. 3. Ausg. I. S. 324.

4) A. a. O. S. 507.

Wirkung des Feuers so verändern kann, dass es dadurch ungeschmeidig wird. Dass schon eine geringe Temperaturerhöhung, wenn sie lange anhält, das Gefüge und die Ductilität des Eisens zu ändern vermag, ergiebt sich aus folgenden Erfahrungen.

Ein aus dem fadigsten ¹⁾, ductilsten Stabeisen mit grösster Sorgfalt geschmiedetes Grubenseil, dessen Haltbarkeit vor dem Gebrauch gehörig geprüft worden, kann eine lange Zeit sich unverändert erhalten; plötzlich erfolgt aber ein Bruch, gewöhnlich an einer solchen Stelle, wo ein Glied einer besonders starken Reibung und dadurch verursachten Erhitzung ausgesetzt war. Untersucht man die Bruchstelle, so findet man das Eisen gänzlich verändert. Die fadige Textur ist verschwunden, und ein grobes Korn an die Stelle getreten. Die frühere Ductilität hat sich in Sprödigkeit verwandelt.

Dasselbe ereignet sich dann und wann an Kettenbrücken, und macht bei manchen Vortheilen derselben, ihren Gebrauch doch immer unsicher. Denn waren die Ketten auch aus dem besten Eisen und mit der grössten Sorgfalt geschmiedet, und hatte man die Haltbarkeit der Brücke vor dem Gebrauch durch eine grosse Belastung geprüft, so ist doch, selbst bei der besten Construction, eine reibende Bewegung der Glieder unvermeidlich, welche wie bei Grubenseilen einen plötzlichen Bruch herbeiführen kann, in welchem Fall das Eisen an der Bruchstelle eine ähnliche Veränderung der Structur zeigt, als solches bei gebrochenen Grubenseilen wiederholt von mir beobachtet worden.

Dana führt in der neuesten Ausgabe seiner reichhaltigen Mineralogie ein Paar Beispiele der Entstehung von Krystallisation, ohne Änderung des rigiden Zustandes von Körpern an ²⁾, und theilt die Erfahrung eines Herrn

1) Man sollte sich nie des Ausdruckes „*faseriges Stabeisen*“ bedienen. Die *faserige* Structur gehört der Krystallisation an und ist nichts Anderes, als eine unvollkommene prismatische Krystallbildung, die sich als Absonderung darstellt, und in das Krystallinisch-Stängliche übergeht. Das *Fadige* oder *Sehnige* des Stabeisens ist dagegen nichts Krystallinisches, sondern eine Art von Structur, welche durch ein in die Länge Dehnen der Theilchen des Eisens bewirkt wird, daher sie dem ductilsten Eisen eigen zu seyn pflegt; mithin etwas Analoges von der fadigen Structur des Bimsteins, die auch oft irrig mit dem Namen des Faserigen belegt wird.

2) A System of Mineralogy by James D. Dana. Fourth Edition. 1855. p. 138.

Ames mit, dem es vorgekommen ist, dass eine starke Eisenstange, die als Achse eines schweren gusseisernen Rades diente, zerbrach, nachdem sie wenige Monate lang im Gebrauch gewesen war, wobei das Stabeisen sich gänzlich verändert, und grob-krystallinisch im Bruche zeigte. Ähnliche Erfahrungen werden zuweilen bei dem plötzlichen Brechen von eisernen Achsen an den Eisenbahnwagen gemacht. Es ist eine bei Hüttenmännischen Arbeiten sich häufig darbietende Beobachtung, dass Gezähstücke aus Stabeisen, welche mehr oder weniger dem Feuer ausgesetzt werden, z. B. Rengel, Spette u. dgl. nach längerem Gebrauch ein grobkörniges Gefüge erlangen.

Man hat oft die Bemerkung gemacht, dass Stabeisen welches eine lange Zeit im Gemäuer von Schmelzöfen einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, eine auffallend veränderte Structur zeigt. Zinken beobachtete an Stücken von Roststäben aus einem Blechglühofen, welche lange Zeit im Feuer gewesen waren, dass das Stabeisen eine krystallinisch-grosskörnige Structur angenommen hatte und Lamellen von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser besass ¹⁾. Wöhler bemerkte an dicken Stäben aus Schmiedeeisen, die in einem Silberschmelzofen als Rost gedient hatten und also längere Zeit einer anhaltenden Glühhitze ausgesetzt waren, ein blätteriges Gefüge mit dreifachem, rechtwinkligem Durchgange der Blätter ²⁾.

Ich besitze mehrere Stücke eines geschmiedeten Ankers aus einem im J. 1819 abgebrochenen Eisenhohofen zu Rothehütte am Harz, der 200 bis 250 Jahre lang im Gebrauche gewesen war. Das Eisen zeigt sich daran auffallend, aber auf verschiedene Weise verändert. An einem Stücke erscheint das Eisen grob- und unbestimmteckig-körnig abgesondert, mit wenigglänzenden Absonderungsflächen und lässt im Innern der stark gesonderten Körner, ein dem Ursprünglichen genähertes, feineres und glänzenderes Korn erkennen. An einem anderen Stücke ist das ursprüngliche, feinere Korn, blättrig geworden. Die grössten, bis zu $\frac{1}{2}$ Par. Zoll messenden, stark glänzenden Blätter befinden sich in der Mitte des Stückes. Sie schneiden einander unter unbestimmten Winkeln, und die einzelnen Blätter lassen einen dreifachen

1) Breislak's Geologie. Übers. von v. Strombeck. 1821. III. S. 691.

2) Pogg. Ann. XXVI. S. 183.

rechtwinkligen Durchgang deutlich erkennen. Der Anker befand sich in einer solchen Entfernung vom Kernschachte, dass er keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt war. Die Länge der Zeit hat daher bei ihm hauptsächlich auf die Grösse der Umänderung Einfluss gehabt.

An einem Stücke in meiner Sammlung von einem Anker des alten, vor vielen Jahren abgebrochenen Hohofens auf der Communion-Eisenhütte zu Gittelde am Harz, der 130 Jahre gestanden hatte, zeigt sich die Umänderung des Stabeisens abweichend. Nur das Innere des Ankers ist Stabeisen geblieben, wogegen die äussere Rinde bis auf höchstens $\frac{1}{2}$ Par. Zoll, in Eisenoxyd-Oxydul umgewandelt worden. Die innere Masse hat noch an einer Seite feines Korn; der grösste Theil ist dagegen auffallend, aber auch nicht auf gleiche Weise verändert. Ein Theil erscheint grobkörnig, in einer Erstreckung stänglich abgesondert, die Stängel gegen die äussere Begränzungsfläche rechtwinkelig gerichtet; ein anderer Theil ist grossblättrig, indem die sehr glatten und stark glänzenden Blätter die Länge von 1 Par. Zoll erreichen. Der Anker, von welchem dieses Stück herrührt, lag etwa in der Mitte des Ofen gemäuers, dem Kernschachte nahe, und war daher einer höheren Temperatur ausgesetzt als der vorhin erwähnte Anker des Rothehütter Hohofens, woraus sich die abweichende und auffallendere Umänderung seiner Eisenmasse erklärt.

Ein Stück von einem geschmiedeten Tümpelisen des Eisen-Hohofens der Königshütte am Harz, welches ich i. J. 1820 erhielt, zeigt ebenfalls eine durch die Rothglühhitze, welcher dasselbe während einer längeren Zeit ausgesetzt gewesen, auffallend veränderte Structur. Diese ist blättrig-körnig und von sehr grobem Korn, indem die einzelnen Flächen 1—2 Par. Linien messen.

Rinman hat mehrere Versuche über die Veränderung angestellt, welche die Dichtigkeit des Stabeisens durch das Glühen erleidet. Ganz weiches und zähes aus Osemund bereitetes und mehrere Male durchgearbeitetes Eisen hatte ein specifisches Gewicht von 7,817. Es wurde unter der Muffel des Probierofens 10 Stunden lang in einer gleichförmigen, lichtrothen Glühhitze erhalten, wobei es sich mit einer Glühspanrinde bedeckte. Nachdem diese abgeschlagen worden, wurde das specifische Gewicht des Eisens zu 7,794 gefunden ¹⁾. Kaltbrüchiges Eisen aus Sämmland, dessen speci-

1) A. a. O. S. 290.

fisches Gewicht = 7,815, wurde auf ähnliche Weise dreimal geglühet, wodurch es einen aus vielkantigen Körnern bestehenden Bruch angenommen hatte und so spröde geworden war, dass es bei den geringsten Schlägen brach. Das eigenthümliche Gewicht desselben betrug nun 7,630 ¹⁾. Weiches, gegerbtes Eisen von der Graninger Hütte, dessen specifisches Gewicht = 7,815, wurde auf ähnliche Weise behandelt. Nach dreimaligem Glühen hatte es einen aus kleinen platten und eckigen Körnern bestehenden Bruch angenommen und war so spröde wie kaltbrüchiges Eisen geworden. Das eigenthümliche Gewicht betrug nun 7,529 ²⁾.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Stabeisen wenn es der Glühhitze ausgesetzt wird, nicht bloss in Ansehung der Textur und Ductilität eine Änderung erleidet, sondern auch zugleich eine geringere Dichtigkeit annimmt. Da diese Erfahrung für den Zweck dieser Arbeit von besonderem Interesse ist, so lag mir daran, eigene Versuche über die durch Einwirkung hoher Temperatur bewirkte Veränderung der Dichtigkeit des Stabeisens anzustellen, wobei ich durch meinen Freund, den Herrn Oberfactor Seidensticker am Harz auf das Bereitwilligste unterstützt wurde. Auf Veranstaltung desselben wurde in einem Frischfeuer der Silbernaaler Hütte bei Clausthal sowohl fadiges, aus weissem Gittelder Roheisen, durch die sogenannte combinirte Frischmethode dargestelltes Stabeisen, als auch körniges, aus grauem Roheisen von der Rothenhütte erzieltes, dem Verbrennen auf solche Weise ausgesetzt, dass die vorher im kalten Zustande auf ihren Bruch geprüften Stäbe vor der Form eingehalten und beinahe zum Schmelzen gebracht wurden, worauf etwa 10—15 Minuten vergingen. Von jedem Stabe welcher dem Verbrennen ausgesetzt worden, habe ich je zwei Proben des unveränderten, und verbrannten Eisens erhalten, deren Textur von mir untersucht, und deren specifisches Gewicht bestimmt wurde.

Das fadige Stabeisen hatte im Querbruch ein feines Korn, von höchstens $\frac{1}{10}$ Par. Linie Grösse. Das spec. Gewicht war im Mittel = 7,7823. durch das Verbrennen war die fadige Textur ganz zerstört und zugleich das Korn

1) A. a. O. S. 292.

2) Das. S. 293.

sehr vergrössert, aber nicht überall in gleichem Grade. Die grössten Flächenmaassen $\frac{1}{2}$ Par. Linie. Das spec. Gewicht wurde im Mittel = 7,6653 gefunden; Differenz = 0,1170. An dem körnigen Stabeisen war das Korn etwas gröber als bei dem fadigen, indem es durchschnittlich $\frac{2}{10}$ Par. Linien maass. Das spec. Gewicht im Mittel = 7,7212. Das Korn war durch das Verbrennen gröber geworden als bei dem verbrannten fadigen Eisen. An manchen Stellen waren deutliche Würfel und den Würfelflächen entsprechende Blätterdurchgänge sichtbar. Die Flächen hatten durchschnittlich die Grösse von 1 Par. Linie, einzelne bis $1\frac{1}{2}$ P. Linien. Das spec. Gewicht wurde = 7,6865 gefunden. Differenz = 0,0347.

Diese Versuche bestätigen die von Rinman erlangten Resultate, dass indem durch die Einwirkung hoher Temperaturen das Korn des Eisens sich vergrössert, die Dichtigkeit desselben abnimmt. Die Differenzen, welche sich bei meinen Versuchen ergeben haben, liegen zwischen der kleinsten und grössten Differenz, welche aus den Angaben Rinman's sich ergibt. Meine Versuche haben gezeigt, dass das körnige, aus grauem Roheisen erzeugte Stabeisen bei dem Verbrennen eine geringere Verminderung der Dichtigkeit erleidet, als das fadige aus weissem Roheisen dargestellte, welches wohl daraus sich erklärt, dass das erstere im unverbrannten Zustande bereits ein gröberes Korn und geringeres specifisches Gewicht besitzt, als das letztere.

Elie de Beaumont hat einen von Coste auf der Eisenhütte zu Creuzot angestellten Versuch erwähnt¹⁾, der einen Eisenstab mit dem einen Ende eine Zeit lang in geschmolzenes Roheisen tauchte, wodurch an jenem Ende die fadige Textur des Stabeisens in eine körnige umgeändert wurde. Mein Sohn hat diesen Versuch auf meinen Wunsch zu Josephshütte bei Stolberg am Harz bei dem von ihm betriebenen Hohofen wiederholt, und mir sowohl von den unveränderten Stäben, als auch von den eingetauchten, Stücke zur Untersuchung übersandt. Zu den Versuchen wurde fadiges, im Querbruche feinkörniges, auf dem Eisenhüttenwerke bei Thale dargestelltes Stabeisen angewandt, dessen specifisches Gewicht = 7,8027. Quadratstäbe davon wurden mit dem einen Ende in das mit Schlacke bedeckte Roheisen des Vorheerdes

1) Mém. géol. II. p. 411.

des Hohofens eingetaucht. Nachdem es $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit dem Roheisen in Berührung gewesen war, hatte sich das Korn des Stabeisens kaum merklich verändert, das specifische Gewicht indessen etwas vermindert, indem solches = 7,7784 gefunden wurde. Differenz = 0,0243. Ein anderer Stab eine Stunde lang im Vorheerde erhalten, erlangte dadurch ein sehr wenig gröberes Korn, wobei die Verminderung des eigenthümlichen Gewichtes, welches, 7,6824 betrug (Differenz = 0,1203), zugenommen hatte. Bei beiden Versuchen hatte die fadige Textur des Eisens sich erhalten. Zu einem anderweitigen Versuche wurde ein Quadratstab von Thalischem Stabeisen angewandt, dessen specifisches Gewicht = 7,8805. Er wurde 4 Tage lang im Vorheerde des Hohofens erhalten. Die fadige Textur war dadurch zerstört und das Korn im Ganzen gröber geworden, zeigte sich aber ungleich, indem die Grösse des Kornes von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ P. Linie, an einzelnen Stellen bis zu 1 P. Linie betrug. Das specifische Gewicht war 7,6812. Differenz = 0,1993.

Aus diesen Erfahrungen geht nun als Hauptresultat hervor: dass in dem Stabeisen, ohne dass sein rigider Zustand aufgehoben wird, durch Einwirkung erhöhter Temperatur Molekularbewegungen erfolgen, welche eine Veränderung der Textur bewirken, wodurch das fadige Gefüge mehr und weniger vernichtet, das Korn in verschiedenem Grade vergrössert, und bis in eine vollkommene Blätterbildung umgewandelt wird, mit welcher Umänderung zugleich eine Verminderung der Dichtigkeit verbunden ist. Zugleich folgt aber aus dem Mitgetheilten: dass die Grösse der Veränderung der Textur weniger mit der Höhe des Hitzgrades, als mit der Dauer der Einwirkung im Verhältnisse steht, indem durch geringe Hitzgrade, denen das Eisen eine lange Zeit ausgesetzt ist, eine weit grössere Umänderung seiner Textur verursacht werden kann, als durch hohe Temperaturen, die nur eine kurze Zeit auf dasselbe einwirken.

§. 10.

Umänderung der Structur des Stahls durch Temperaturwechsel.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass der *Stahl*, der sich nur durch einen geringen Kohlengehalt vom Stabeisen unterscheidet, ein so abweichendes Verhalten bei abwechselnden Temperaturen zeigt. Der durch Ausschmieden des rohen Cämentstahls erlangte hat eben so wie der Schmelz- und Guss-

stahl ein weit feineres Korn als Stabeisen, und zugleich die Eigenschaft, im glühenden Zustande in kaltem Wasser oder in anderen kalten tropfbaren Flüssigkeiten abgelöscht, das krystallinische Korn bald mehr bald weniger zu verlieren, und zugleich in verschiedenem Grade an Härte zuzunehmen. Die mit dem Stahle auf diese Weise vorgehende Veränderung ist von dem Unterschiede der Temperatur abhängig, und erscheint um so bedeutender, je stärker die Erhitzung und je kälter die Flüssigkeit ist, in welcher das Ablöschen geschieht. Auch ist die Veränderung welche das Gefüge des Stahls erleidet verschieden, nach der abweichenden Beschaffenheit des Stahls, indem derselbe das krystallinische Korn um so vollkommener einbüsst, je vollkommener er ist und je gleichmässiger sein Gefüge vor dem Härten war, daher der Gussstahl von allen Stahlsorten die auffallendste Veränderung erleidet, indem bei ihm durch angemessenes Härten das Korn fast ganz verschwinden und der Bruch dicht und eben oder flachmuschelartig werden kann. Dass bei dieser Umänderung des Gefüges, auch Glanz und Farbe sich verändern, dass der erstere um so mehr verschwindet, die letztere um so lichter wird, je feiner das Korn wird, versteht sich von selbst. Lässt man den geglüheten Stahl langsam erkalten, so behält derselbe sein ursprüngliches Gefüge. Auch kann der gehärtete Stahl solches wieder erlangen, wenn man ihn abermals erhitzt und dann langsam erkalten lässt. Wie das Gefüge des Stahls durch das Ablöschen sich ändert, so erleidet auch seine Dichtigkeit eine Änderung, und zwar nimmt durch das Härten gewöhnlich die Dichtigkeit ab, indem das Volumen sich vergrössert. Nach den Untersuchungen von Réaumur soll das Volumen des gehärteten Stahls das des ungehärteten etwa um $\frac{1}{48}$ übertreffen¹⁾. Rinman untersuchte das spezifische Gewicht von zwei Arten von weichem Brennstuhl, und fand das des einen 7,751 und das des anderen 7,991. Nach dem Härten war das eigenthümliche Gewicht des ersteren 7,553 und das des zweiten 7,708. Bei jenem betrug also die Differenz 0,198, bei diesem 0,283²⁾. Pearson hat das spezifische Gewicht von verschiedenen Englischen und Deutschen Stahlsorten vor und nach dem Härten untersucht, und stets eine Abnahme desselben durch

1) Réaumur, l'art de convertir le fer forgé en acier. p. 338.

2) Rinman, Geschichte des Eisens. A. d. Schwed. v. Karsten. I. S. 223.

das Ablöschen gefunden. Die Grösse der Verminderung änderte von 0,12 bis 0,15 ab, und die grösste Differenz ergab sich bei dem vollkommensten Stahl, dem geschmiedeten Hunzmann-Gussstahl ¹⁾. Ich selbst habe das eigenthümliche Gewicht des Sollinger unschweisbaren und schweisbaren Gussstahls im ungehärteten und gehärteten Zustande bestimmt und folgende Resultate erhalten ²⁾:

	ungehärtet	gehärtet	Differenz
unschweisbarer Gussstahl	7,8439	7,7670	0,0769
schweisbarer Gussstahl	7,8577	7,8012	0,0565

Karsten hat mit grosser Sorgfalt gehärteten Rohstahl durch Glühen und langsames Erkalten wieder weich gemacht, und dabei folgende Verschiedenheiten im specifischen Gewichte gefunden ³⁾:

	gehärtet	nach dem Härten erweicht	Differenz
Rohstahl Nr. 1.	7,7864	7,8112	0,0248
— Nr. 2.	7,7451	7,8246	0,0795
— Nr. 3.	7,7231	7,7847	0,0616

Es könnte auffallend erscheinen, dass bei dem Stahl die Dichtigkeit abnimmt indem das Korn feiner wird, während bei dem Stabeisen, wie oben gezeigt worden, mit der Vergrösserung des Korns das specifische Gewicht sich vermindert. Der hierin liegende Widerspruch ist indessen nur scheinbar. Indem der Stahl geglühet wird, dehnt er sich aus, und zieht sich bei dem plötzlichen Ablöschen nicht ganz wieder auf sein früheres Volumen zusammen. Es findet ein sogenanntes Schrecken statt, wobei die zur krystallinischen Anordnung der kleinsten Theile erforderliche Zeit so sehr verkürzt wird, dass das krystallinische Ansehn des Stahls beinahe ganz verschwindet.

Die Angabe Rinman's ⁴⁾, dass bei gewissen Stahlsorten eine Ausnahme von dem gewöhnlichen Verhalten sich zeige, indem sie seinen Untersuchungen zu Folge durch das Härten ein grösseres specifisches Gewicht erlangen als sie im weichen Zustande hatten, dürfte wohl noch der Bestätigung bedürfen.

1) Pearson, Exper. and Observ. on Wootz, im Repertory of Arts. V. 49.

2) Notizenblatt des Göttingischen Vereins Bergmännischer Freunde 1840. Nr. 31 S. 3.

3) Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. 3te Ausg. I. S. 193.

4) A. a. O. S. 228.

§. 11.

Umänderung der Structur des Roheisens durch Temperaturwechsel.

Karsten hat bemerkt ¹⁾: es sei höchst merkwürdig, dass das Härten bei dem *Roheisen* den entgegengesetzten Einfluss auf das specifische Gewicht zu haben scheine, wie bei dem Stahl, denn man könne die Umwandlung des weichen grauen, in das harte weisse Roheisen, ein Härten nennen, wobei dasselbe bedeutend an specifischem Gewichte zunimmt. Das Härten des Stahls unterscheide sich freilich von dem des Roheisens dadurch, dass letzteres vorher wieder in den flüssigen Zustand versetzt werden muss, welches bei dem Härten des Stahls nicht geschieht. Weisses Roheisen erhält nemlich durch Schmelzen und möglichst verzögertes Erstarren, eine graue Farbe, wobei sowohl die Härte als auch das specifische Gewicht sich vermindert. Graues Roheisen wird dagegen durch Umschmelzen und möglichst beschleunigtes Erstarren, weiss, und erlangt dadurch nicht allein eine grössere Härte, sondern auch ein höheres eigenthümliches Gewicht.

Bereits zu Anfange des Jahres 1805 wurden von meinem unvergesslichen Freunde, dem verstorbenen Oberfactor Frankenfild und mir auf der Steinrenner Eisenhütte am Harz, wo Rotheisensteine mit Holzkohlen verschmolzen werden, Versuche mit dem Ablöschen des Roheisens in Wasser angestellt, um den Einfluss desselben auf die Eigenschaften des Eisens und sein Verhalten bei dem Verfrischen, kennen zu lernen. Es wurde zu den Versuchen ziemlich gahres, graues Roheisen genommen, welches nach dem Erstarren im Heerde, aber im noch glühenden Zustande, in kaltem Wasser abgelöscht, ein feineres Korn, eine lichtere graue Farbe, und etwas grössere Härte annahm. Neuerlich habe ich nun die von diesen Versuchen in meiner metallurgischen Sammlung aufbewahrten Stücke benutzt, um das specifische Gewicht des auf gewöhnliche Weise im Heerde erkalteten und des abgelöschten Roheisens zu untersuchen. Das eigenthümliche Gewicht des ersteren wurde 7,1237, und das des letzteren 7,0560 gefunden. Die Differenz beträgt mithin 0,0677, und fällt zwischen die bei der mit dem Sollinger schweissbaren und unschweissbaren Gussstahl von mir angestellten Untersuchung gefun-

1) A. a. O. I. S. 193.

denen, oben angegebenen Differenzen. Es ergibt sich hieraus, dass wenn graues Roheisen auf ähnliche Weise wie Stahl behandelt wird, zwischen Beiden keine wesentliche Verschiedenheit hinsichtlich der Umänderung des Korns und der Dichtigkeit durch Ablöschen statt findet ¹⁾).

Es lag mir daran auch das *weisse* Roheisen hinsichtlich seines Verhaltens bei langsamerer und rascher Abkühlung zu prüfen, wozu mein Sohn zu Josephshütte bei Stolberg am Harz im September 1854 mir behülflich war. Es wurde zu dieser Zeit in dem von ihm betriebenen Hohofen weisses Roheisen aus einer vorwaltend aus Spath- und Brauneisenstein bestehenden Beschickung erblasen ²⁾. Erkaltete dieses Roheisen auf gewöhnliche Weise im Heerde, so erschien es schmalstrahlig und von einer zwischen Stahlgrau und Silberweiss die Mitte haltenden Farbe. Hin und wieder schien es schwärzlich gesprenkelt, durch Aussonderung einzelner, sehr kleiner Kugeln concentrisch gruppirter, aber nur unter der Loupe erkennbarer Graphitschüppchen. Das specifische Gewicht dieses Roheisens wurde nach einem Mittel mehrerer Bestimmungen 7,6002 gefunden. Durch langsames Erkalten in einer Sandlehmform veränderte sich die Beschaffenheit des Roheisens auffallend. Die Sprenkelung nahm so zu, dass das strahlige Gefüge dadurch zurückgedrängt wurde; die Farbe des Ganzen war Dunkelstahlgrau und der Glanz sehr vermindert. Das eigenthümliche Gewicht war zugleich bedeutend niedriger, indem es nur 7,4637 betrug. Aber eine noch ungleich grössere Veränderung zeigte das Roheisen, wenn es unter einer Schlackendecke höchst langsam erkaltete. Es war hierdurch in graues Roheisen umgewandelt, indem von dem strahligen Gefüge jede Spur verschwunden und ein körniges Gefüge an die

1) Vergl. Studien des Göttingischen Vereins Bergmännischer Freunde. VI. S. 407 ff.

2) Die Beschickung war auf folgende Weise zusammengesetzt:

Spatheisenstein	50	Cubikfuss	pro	Möller
Brauneisenstein	6	—	—	—
Thoneisenstein	30	—	—	—
Rotheisenstein	14	—	—	—
Zerrennschlacke	10	—	—	—
Kalkstein	14	—	—	—

128 Cubikfuss pro Möller.

Stelle getreten war, wobei die Farbe das Mittel zwischen dunkel Stahlgrau und Eisenschwarz hielt, und nur der Glanz der sehr kleinen Graphitschüppchen einen Schimmer verbreitete. Zugleich war das eigenthümliche Gewicht noch weit geringer, indem es nur 7,2187 betrug. Diese Versuche bestätigen vollkommen die bereits von Pearson ¹⁾, Stengel ²⁾ und Karsten ³⁾ mitgetheilten Angaben: dass das specifische Gewicht des grauen Roheisens in der Regel geringer ist als das des weissen, dessen eigenthümliches Gewicht sich dem des Stahls mehr und weniger nähert; und dass, indem weisses Roheisen durch langsames Erkalten in graues umgewandelt wird, mit dieser Umänderung eine Verminderung seiner Dichtigkeit verknüpft ist.

Um zu sehen, wie sich das weisse Roheisen verhält, wenn das Erkalten bei ihm beschleunigt wird, wurde zu Josephshütte auf ähnliche Weise verfahren wie bei dem oben beschriebenen, mit grauem Roheisen auf der Steinrenner Hütte angestellten Versuche, indem es im erstarrten, aber noch glühenden Zustande mit kaltem Wasser abgelöscht wurde. Textur und Farbe zeigten sich nicht merklich verändert. Auch die durch feine Graphitschüppchen bewirkte schwarze Sprenkelung war nicht verschwunden. Die Dichtigkeit war aber etwas vermindert, indem das specifische Gewicht im Mittel mehrerer Bestimmungen, 7,5894 gefunden wurde. Mit dem eigenthümlichen Gewichte des auf dem Heerde auf gewöhnliche Weise erkalteten Roheisens verglichen, beträgt die Differenz 0,0108, mithin weniger als die mit grauem Roheisen angestellten Versuche ergeben haben. Wurde aus dem Hohofen geschöpftes Roheisen in kaltes Wasser gegossen und dadurch granulirt, so zeigte sich das strahlige Gefüge sehr vermindert, und keine Spur von Graphitschüppchen. Die Graphitbildung erfordert also einen langsamen Übergang aus dem flüssigen in den starren Zustand ⁴⁾, und kann durch plötzliche Aufhebung des ersteren verhindert werden. Das specifische Gewicht des granulirten weissen Roheisens betrug 7,4086. Die Dichtigkeit war mithin gegen die des auf dem Heerde in Berührung mit der Luft erstarrten weissen Roheisens bedeutend

1) A. a. O.

2) Karsten's Archiv für Bergbau und Hüttenwesen IX. 243.

3) A. a. O. I. 188—191. 593. 595.

4) Vergl. meine Reise durch Skandinavien. IV. S. 162.

vermindert, indem die Differenz $= 0,1916$. Die Härte zeigte sich dagegen bedeutend vergrössert.

Aus diesen Versuchen geht hervor: dass das weisse Roheisen, wie das graue, durch Beschleunigung des Erkalten eine geringere Dichtigkeit erlangt. Das Roheisen verhält sich daher in dieser Hinsicht ähnlich wie der Stahl; und die oben mitgetheilte Meinung Karsten's, dass bei Roheisen und Stahl ein verschiedenes Verhalten statt finde, bestätigt sich nicht, wenn beide in Ansehung der Abkühlung auf gleiche Weise behandelt werden. Dass selbst Roheisen, welches bei gewöhnlichem langsamem Erstarren grau wird, durch plötzliches Ablöschen weiss werden kann, zeigt das in Steyermark bei Blauöfen, in denen graues Roheisen erblasen wird, übliche Verfahren des Scheibenreissens oder des sogenannten Blattlhebens, um weisses Roheisen zum Verfrischen mittelst der Bratfrischschmiede zu erlangen ¹⁾.

Die Textur des Roheisens wird nicht bloss durch langsameres oder rascheres Erkalten bald mehr bald weniger verändert, sondern sie kann auch dadurch eine Umänderung erleiden, dass das Roheisen geglühet wird, oder während einer längeren Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt ist. Hierbei pflegt aber ein Theil seines Kohlengehaltes ausgeschieden und verbrannt zu werden, daher die auf diese Weise durch Molekularbewegungen bewirkten Formveränderungen erst bei einer späteren Gelegenheit zu betrachten seyn werden.

Die Molekularbewegungen welche sich in den bisher erwähnten, durch Temperaturwechsel bewirkten Veränderungen des Roheisens zu erkennen geben, betreffen, in so fern sie auf seine innere Form von Einfluss sind, theils die Graphitbildung, theils die krystallinische Textur, abgesehen von der Aussonderung des Graphits. Wenn in diesen Beziehungen die Bewegungen krystallinischer Natur sind, so machen sich doch auch zuweilen centrale Bewegungen durch die concentrische Gruppierung der Graphitschüppchen, so wie der Einfluss der Oberfläche auf die Richtung der Bewegung, durch die senkrechte Stellung der Strahlen des weissen Roheisens gegen die äusseren Begrenzungs-

1) Vergl. Karsten's metallurgische Reise. S. 328 u. a. mehreren anderen Stellen. Desselben Eisenhüttenkunde. 3. Ausg. IV. S. 151.

flächen bemerklich. Besteht die Ober- oder Abkühlungsfläche in zwei einander parallelen Hauptbegrenzungsflächen, so erscheinen auch die Strahlen unter einander parallel; wogegen sie bei unregelmässigen, krummen Oberflächen, z. B. bei dem granulirten Eisen, durch die Richtungen gegen dieselben mehr und weniger verworren werden. Die verschiedene Grösse der Molekularbewegungen giebt sich theils in den Differenzen der Ausdehnung der krystallinischen Flächen oder des Korns, theils in den Unterschieden der Dichtigkeit zu erkennen. Es darf aber nicht übersehen werden, dass von den im Obigen erwähnten Formveränderungen durch Temperaturwechsel diejenigen, welche bei dem Übergange des Roheisens aus dem flüssigen in den starren Zustand erfolgen, von denen unterschieden werden müssen, welche sich zeigen, ohne dass der rigide Zustand aufgehoben wird, und die daher zunächst zum Gegenstande dieser Betrachtungen gehören. Es kann übrigens in manchen Fällen zweifelhaft bleiben, ob die Molekularbewegungen welche gewisse Formveränderungen bewirken, statt fanden, so lange das Roheisen noch im flüssigen Zustande sich befand, oder als bereits die Erstarrung eingetreten war.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen](#)

Jahr/Year: 1853-1855

Band/Volume: [6](#)

Autor(en)/Author(s): Hausmann Johann Friedrich Ludwig

Artikel/Article: [Über die durch Molekularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen. 139-186](#)