

Ätz- und Lösungsversuche am Alaun.

Von **Hans Bauhans.**

Mit vier Abbildungen im Text und vier Tafeln.

Literaturverzeichnis.

- H. BAUMHAUER: Resultate der Ätzmethode, Leipzig 1884.
- F. BECKE: Min.-Petr. Mitt. 1883, 5, 457, Ätzversuche an Zinkblende.
 --- Min.-Petr. Mitt. 1885, 6, 237, Ätzversuche an Bleiglanz.
 --- Min.-Petr. Mitt. 1885, 7, 200, Ätzversuche an Mineralien der Magnetitgruppe.
 --- Min.-Petr. Mitt. 1886, 8, 239, Ätzversuche an Pyrit.
 --- Min.-Petr. Mitt. 1890, 11, 349, Ätzversuche an Fluorit.
- E. BLASIUS: Zeitschr. Krist. 1885, 10, 221, Zersetzungsfiguren an Kristallen.
- D. BREWSTER: Edinb. Trans. 1837, 14, 164, On the opt. fig. prod. by the disintegr. surface of crystals.
- V. V. EBNER: Wiener Sitzungsber. 1884, 89, 369, Die Lösungsflächen des Kalkspats und Aragonits.
- H. V. FOULLON: Verhandl. d. Geol. Reichsanstalt 1881, 131, Kristallgenetische Beobachtungen.
- PH. HOCHSCHILD: Jahrb. Min. 1908, Beil., 26, 151, Studien an Zinkblende.
- F. KLOCKE: Zeitschr. Krist. 1878, 2, 126, Über Ätzfiguren am Alaun.
 — Zeitschr. Krist. 1878, 2, 293, Über Empfindlichkeit von Alaunkristallen gegen geringe Schwankungen der Konzentration.
- V. ROSICKY: Böhmische Akademie 1909, Nr. 23, 1—68, Über japanischen Topas.
- G. WULF: Warschauer Univers.-Nachrichten 1895—1896, Sept. 1—120, Zur Frage über die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle. — Ref. Zeitschr. Krist. 1898, 30, 309.
- J. WULFF: Zeitschr. Krist. 1881, 5, 81, Über die scheinbare Tetarsoedrie der Alaune.
- In engstem Zusammenhang steht die Arbeit mit folgenden Abhandlungen:
- V. GOLDSCHMIDT: Zeitschr. Krist. 1903, 37, 3, Über Ätzfiguren, deren Entstehung und Eigenart.
 — Zeitschr. Krist. 1904, 38, 6, Zur Mechanik des Lösungsprozesses.
 — und WRIGHT: Jahrb. Min. 1903, Beil., 17, 355, Über Ätzfiguren, Lichtfiguren und Lösungskörper, mit Beobachtungen am Calcit.
 — — Jahrb. Min. 1903, Beil., 18, 335, Über Lösungskörper und Lösungsgeschwindigkeit am Calcit.
- FERSMANN und GOLDSCHMIDT: Der Diamant, Heidelberg 1911.

Der Alaun spielt eine große Rolle in der Geschichte des Studiums der Ätz- und Lösungserscheinungen der Kristalle. Diese Erscheinungen treten hier in idealer Schärfe und Deutlichkeit auf und haben deshalb schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen.

Schon BREWSTER (1837) machte am Alaun eingehende Beobachtungen über Lichtfiguren, und nach ihm waren es besonders F. KLOCKE (1878), E. WULFF (1881) und H. BAUMHAUER (1894), die die Lösungsgebilde des Alauns untersucht und beschrieben haben.

BREWSTER zeigte vor allem die nach ihm benannten Lichtfiguren der einzelnen Flächen nach der Lösung und erkannte bereits, daß diese Lichtfiguren abhängig sind von der Natur des Lösungsmittels.

KLOCKE beschrieb eingehend die Ätzgrübchen einzelner Flächen und machte den Versuch, die Flächen der Ätzgrübchen unter das Gesetz der Rationalität der Indizes zu bringen. Er betrachtet es als sehr wahrscheinlich, daß die Ätzgrübchen von rationalen Flächen gebildet sind, deren komplizierte Symbole allerdings mit keiner am Alaun bekannten Flächenart zu identifizieren waren.

I. WULFF endlich betrachtet die Symmetrie der Lichtfiguren auf den einzelnen Flächen und leitet aus der Anordnung der Lichtreflexe die pentagonale Hemiedrie des Alauns ab; er tritt in seiner Abhandlung der Ansicht des Franzosen LECOQ DE BOISBAUDRAN entgegen, der den Alaun als tetraedrisch kristallisierend betrachtet.

Die mechanischen Vorgänge beim Lösungsprozeß, die genetische Deutung des Entstehens und die Veränderung der Lösungsgebilde am Alaun sind bisher noch nicht näher erforscht worden.

V. GOLDSCHMIDT hat in seinen neueren Arbeiten aus Beobachtungen am Calcit eine Theorie des Lösungsprozesses aufgestellt und verschiedene Gesetze entwickelt, die sich später nicht nur am Calcit, sondern auch an Zinkblende und Topas nachweisen ließen.

Diese neueren Untersuchungen GOLDSCHMIDTS bilden die Grundlage folgender Abhandlung, wobei die am Calcit gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch am Alaun geprüft werden sollen.

Zweck und Ziel der Untersuchungen.

Die vorliegende Untersuchung gliedert sich in drei Hauptteile:

1. Die den einzelnen Flächen des Alauns¹⁾ eigentümlichen Ätzerscheinungen sollen auf Grund verbesserter Methoden und von neuen Gesichtspunkten aus untersucht und ihre Veränderungen mit fortschreitender Lösung beobachtet werden.

2. Die Gesetze, die GOLDSCHMIDT für die Ätzung von Kristallkugeln aufgestellt hat, sollen auf ihre Gültigkeit am Alaun geprüft werden.

3. Die von FERSMANN und GOLDSCHMIDT am Diamant beschriebenen natürlichen Ätzerscheinungen sollen am Alaun künstlich erzeugt, und dadurch die aus den Beobachtungen am Diamant gezogenen Schlüsse experimentell geprüft werden.

Ätzung und Lösung des Alauns.

Geätzt wurde zunächst nur mit erwärmter oder mit wasserverdünnter Mutterlauge.

In der Regel wurde folgendermaßen verfahren: Die konzentrierte Mutterlauge wurde 3—5 Grad über ihre Sättigungstemperatur erwärmt. Da es sich als vorteilhaft erwies, größere Mengen Lösungsmittel anzuwenden, weil hierbei die Konzentration sich beim Lösen weniger ändert, geschah die Ätzung deshalb meist in großen Bechergläsern, die 1000—2000 ccm Lösungsmittel enthielten.

Um Diffusions- und Konzentrationsströme innerhalb des Lösungsmittels zu vermeiden, wurde dieses während der Ätzung durch einen einfachen Rührapparat in fortwährender Bewegung gehalten.

Ferner handelte es sich darum, die Lösung während längerer Zeit auf möglichst konstanter Temperatur zu halten. Es wurde daher über das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas eine oben

¹⁾ Die Bezeichnung „Alaun“ bezieht sich im folgenden stets auf gewöhnlichen Kalialaun; wenn andere Vertreter der isomorphen Alaunreihe in den Kreis der Untersuchungen eingezogen werden, so wird dies ausdrücklich bemerkt.

mit einem Hals versehene Glasglocke gestülpt und mit einem Kork verschlossen, durch den die Rührstange ging; durch einen propellerartigen Rührer wurde die Flüssigkeit nicht nur gedreht, sondern auch ein Aufwirbeln erzeugt, und hierdurch ein gleichmäßiger Strom in einer Richtung vermieden. Oben trug die Rührstange einen Schnurlauf, der durch eine Wasserturbine getrieben wurde. Neben der Rührstange war noch Platz für ein Thermometer, das jederzeit die im Innern der Glocke herrschende Temperatur anzeigte. Die ganze Vorrichtung wurde in einen Kasten gestellt, der mit schlecht leitendem Material ausgepolstert war und gerade Raum für die Glocke ließ; der Kasten wurde mit einem durchbohrten Deckel geschlossen, so daß nur der gut verschlossene Hals der Glocke herausragte.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß bei diesen Lösungsversuchen besonders auf Vermeidung von Konzentrationsströmen innerhalb des Lösungsmittels geachtet wurde.

Wie stark diese Ströme das Resultat beeinflussen, zeigt eine Reihe von Versuchen, bei denen der Kristall dem unbewegten Lösungsmittel ausgesetzt war.

Ein größeres Chromalaunoktaeder von ungefähr 3 cm Kantenlänge wurde mit einer Oktaederfläche aufgelegt und der Einwirkung des ruhenden Lösungsmittels überlassen. Nach kurzer Einwirkungsdauer zeigten die einzelnen Oktaederflächen verschiedene Oberflächenbeschaffenheit. Diejenigen Flächen, die mit der Unterlage einen einspringenden Winkel bildeten, waren stark gerieft und erodiert; die andern Flächen waren fast noch vollständig intakt und zeigten nur an den Kanten eine stärkere Rundung.

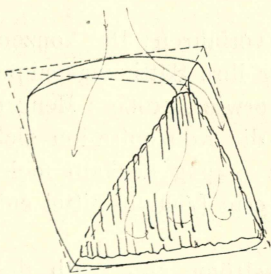


Fig. 1.

Betrachtet man den Lösungsvorgang selbst genauer, indem man mittelst einer Sammellinse einen Lichtkegel durch die Flüssigkeit auf den Kristall schickt, so sieht man, wie sich eine Schicht konzentrierter Lösung auf der der Unterlage parallelen Fläche angesammelt hat, die langsam über die Kanten an den Flächen, die mit ihr einen stumpfen Winkel bilden, herabgleitet. Da sich diese Lösung auf der Fläche oben bereits stark gesättigt hat, so vermag sie von diesen Flächen nur noch wenig zu lösen; ihre Wirkung beschränkt sich daher auf eine Rundung der Kanten.

Anders auf den Flächen, die mit der Unterlage einen einspringenden Winkel bilden; hier kann die Lösung, wenn sie sich gesättigt hat und daher spezifisch schwerer geworden ist, ungehindert herabsinken. Sie zieht neue ungesättigte Lösung nach, so daß auf diesen Flächen fortwährend ein starker Strom ungesättigter Lösung angreift, der tiefe Rinnen in der Richtung des Abflusses und Zuflusses in diese Flächen einbohrt. Die Textfig. 1 gibt das Aussehen eines solchen Oktaeders nach der Lösung wieder, wobei die Pfeile die Richtung der Konzentrationsströme anzeigen.

Wir erhalten so auf kristallographisch gleichwertigen Flächen verschiedene Lösungserscheinungen; dieselben sind nicht durch den Kristall an und für sich, sondern durch seine zufällige Lage im Lösungsmittel bedingt.

Der Versuch wurde noch etwas abgeändert, indem der Kristall in einer Schlinge schwebend in der Flüssigkeit gehalten wurde, so daß das Oktaeder in normaler Aufstellung dem Angriff ausgesetzt war.

Es treten hierbei ganz entsprechende Erscheinungen auf. Die vier Oktaederflächen unten werden durch starke Wirbel kräftig angegriffen und tief erodiert, während oben nur eine Abplattung und Zurundung der Kanten auftritt.

Die Ursachen sind wieder dieselben wie im ersten Versuch; unten ein starker Strom, erzeugt durch absinkende konzentrierte Lösung, die stets neues ungesättigtes Lösungsmittel zum Angriff nach sich zieht, oben ein langsamer Abfluß von gesättigter Lösung über die Kanten.

Fig. 2 (a, b u. c) gibt den Querschnitt eines solchen Oktaeders in den verschiedenen Stadien der Lösung wieder.

Läßt man einen solchen durch Lösung angegriffenen Kristall wieder wachsen, so nimmt er die Gestalt von Fig. 2d an. Die abgeplattete Oktaederspitze wird zur Würfffläche, während der untere stark erodierte Teil zum Oktaeder ausheilt.¹⁾

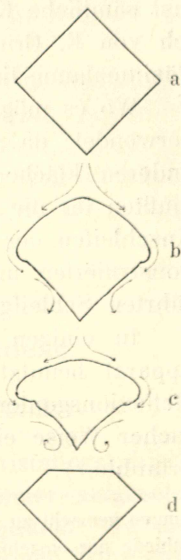


Fig. 2.

¹⁾ FR. KLOCKE (Zeitschr. Krist. 1878, 2, 295) scheint bei seinen Untersuchungen über die Empfindlichkeit von Alaunkristallen ähnliche Beobach-

Diese hier auftretenden Ströme sind reine Konzentrationsströme im Lösungsmittel und dürfen nicht mit den Lösungsströmen verwechselt werden. Diese treten als Wirkung der flächenbildenden Attraktionskräfte im Kristall ganz in der Nähe der Kristallflächen auf und erzeugen die später zu beschreibenden Lösungsgebilde.

Durch die Bewegung des Lösungsmittels wurden diese Konzentrationsströme beseitigt; gleichzeitig wurde dadurch auch der Kristall selbst bewegt und gedreht, so daß der Angriff auf allen Seiten gleichmäßig erfolgte. Es zeigte sich dabei, daß auch bei ziemlich heftiger Bewegung der Kristall keinen Schaden litt, da meist kleinere Oktaeder verwendet wurden, und die Wucht des Anpralles an die Gefäßwände durch die stark konzentrierte Mutterlauge bedeutend verringert wurde.

Als Material zu den folgenden Versuchen wurde hauptsächlich Kalialaun, seltener Chromalaun, in einigen speziellen Fällen auch Cäsiumalaun verwandt. Außer diesem letzteren wurden fast sämtliche Kristalle selbst gezüchtet; einiges Material erhielt ich von E. GOLDBACH in Zell am Harmersbach, der auch die Cäsiumalaune lieferte.

Wo es möglich war, wurden natürliche Flächen zur Ätzung verwendet; da aber das Oktaeder meist allein auftritt oder die anderen Flächen nur als Kantenabstumpfung erscheinen, so mußten für die Versuche oft Flächen angeschliffen werden. Das Anschleifen der Flächen geschah an dem von V. GOLDSCHMIDT konstruierten und von Mechaniker P. Stoë (Heidelberg) ausgeführten Schleifgoniometer.¹⁾

In einigen Fällen wurde auch ein neuer kleiner Schleifapparat benutzt, der auf das zweikreisige GOLDSCHMIDT'sche Reflexionsgoniometer aufgesetzt werden kann und der in einfacher Weise ein rasches orientiertes Anschleifen von Flächen erlaubte.²⁾

tungen gemacht zu haben. Er zeigte, daß, wenn durch die Konzentrationsunterschiede der einzelnen Schichten einer gesättigten Lösung der obere Teil eines Kristalls gelöst, der untere aber weitergewachsen war, beim Ausheilen des obern Teils das Hexaeder kombiniert mit dem Ikositetraeder 202 auftritt, so daß „Fälle von scheinbarem Hemimorphismus an Substanzen zustande kommen können, die ihrer Molekularstruktur nach gar nicht hemimorph sind“.

¹⁾ Zeitschr. Krist. 1912, 51, 358.

²⁾ Zeitschr. Krist. 1913.

Mit einiger Übung gelang es später, die einfacheren Flächen aus freier Hand anzuschleifen, wobei das Auge gut die symmetrische Lage der Fläche beurteilen kann. Es wurden so Oktaeder, Würfel und Dodekaeder angeschliffen mit einer Genauigkeit, die für Vorversuche und oft für entscheidende Hauptversuche vollständig genügte.

Es hat sich in früheren Arbeiten über Kristallätzungen gezeigt und hier wieder bestätigt, daß auf Flächen, die einer Hauptfläche sehr nahe liegen, die Ätzerscheinungen dieselben sind wie auf den Hauptflächen selbst.

Das Anschleifen aus freier Hand ersparte namentlich viel Zeit bei den Vorversuchen, die angestellt wurden, um die richtige Konzentration des Lösungsmittels, die erforderliche Temperatur und die notwendige Dauer für die Ätzung herauszufinden.

Ein Polieren der Flächen war meist nicht nötig; wenn es erforderlich schien, wurde der Alaunkristall in seinem eigenen Schleifpulver poliert, da der sehr weiche Kristall auch vom zartesten der sonst gebräuchlichen Poliermittel zu stark angegriffen wird.

Besondere Schwierigkeit bildet das Polieren der Alaunkugel, deren Studium einen Teil der vorliegenden Arbeit ausmacht. War die Politur nicht genügend gut, so bohrt sich das Lösungsmittel in die feinen Ritzen und Schrammen ein und verwischt dadurch die zarten Ätzerscheinungen auf der Kugel, die für das erste Stadium der Lösung charakteristisch sind.

Messung und Projektion der Reflexe.

1. Skizzieren und Messen der Reflexbilder.

Der geätzte Kristall wurde entweder in der kristallographisch üblichen Stellung auf das zweikreisige Goniometer aufgesetzt oder es wurde eine Oktaederfläche als Basis gestellt. In der ersten Aufstellung bilden die Oktaederflächen einen Ring mit der Poldistanz $\rho = 54^{\circ} 44'$. Ein Polarstellen nach der geätzten Fläche ließ sich in der Regel sehr leicht ausführen, da meist ein deutlicher Reflexpunkt im Ort der ursprünglichen Fläche vorhanden war. Im zweiten Falle wurde nach der Oktaederfläche als Basis mit der Poldistanz $\rho = 0$ polargestellt, während die

drei angrenzenden Oktaederflächen einen Ring von $90^{\circ} 32'$ Pol-
distanz bilden.

Die Messung und Beobachtung geschah am zweikreisigen Goniometer mit Punktsignal und verkleinerndem Fernrohr. Das von mir benutzte neue Modell erlaubte ein nahes Heranrücken des Kristalls an das Objektiv, wodurch die Apertur sich bedeutend vergrößerte und die Reflexzüge in einem längeren Teil ihres Verlaufes sichtbar wurden. Das Lichtbild wurde dann mit möglichster Sorgfalt skizziert, wobei zuerst die deutlichen lichtstarken Reflexe aufgezeichnet und in diese die einzelnen Details eingetragen wurden. Besondere Sorgfalt wurde auf die verwaschenen und gekrümmten Reflexe der Ätzflächen gelegt, die oft so schwach und verschwommen sind, daß erst eine längere Übung sie erkennen läßt. In der Skizze wurden die hervortretenden und charakteristischen Punkte zur Wiedererkennung bei der Messung mit Zahlen versehen. Es wurden diese Skizzen ebenso wie die definitiven Reflexbilder auf schwarzes Papier mit gelber Deckfarbe und Kreidestift gezeichnet, da sich hierdurch viel deutlicher das wirkliche Aussehen dieser Lichtzüge in all ihrer Feinheit wiedergeben ließ, während bei der Zeichnung dieser Reflexe auf weißem Papier die hellen Stellen dunkel und die dunklen hell wiedergegeben werden. Ein großer Vorteil dieser Meßmethode beruht darin, daß die Lichtzüge, wie sie das Auge im Goniometer wahrnimmt, auch später bei der Projektion im gnomonischen Bild hervortreten.

Jeder der in der Skizze bezeichneten Punkte wurde nun der Reihe nach eingestellt und die Ablesungen am Vertikal- und Horizontalkreis (v und h) notiert.

Aus v und h berechnet sich durch Subtraktion

$$\varphi = v - v_0; \quad \rho = h - h_0.$$

v_0 ist die Ablesung für den ersten Meridian, die wir erhalten, indem wir den vier Oktaederflächen die Meridiane $\varphi = 45^{\circ}, 135^{\circ}, 225^{\circ}, 315^{\circ}$ geben; h_0 ist die Polstellung des Instrumentes, die wir von dem abgelesenen h subtrahieren, um ρ zu finden.

Zur Beobachtung der einzelnen Oberflächenteile und ihrer zugehörigen Reflexe wurde die Okular-Abblendung verwandt. Sie erlaubt bei entsprechender Vergrößerung ein Abblenden der einzelnen Teile der Ätzgrübchen und läßt die Zugehörigkeit

eines Oberflächenteiles zu einem bestimmten Reflexstück erkennen.

2. Projektion der Reflexbilder.

Die gemessenen Punkte wurden aus ihren φ und ρ in das gnomonische Projektionsbild eingetragen und nach der Skizze miteinander verbunden. Durch fortwährendes Vergleichen von Projektionsbild und Reflexbild im Goniometer wurde eine möglichst große Übereinstimmung der Bilder mit den Reflexen im Goniometer erstrebt.

Beim Auftragen von sehr viel Punkten wurde ein von GOLDSCHMIDT und WRIGHT konstruierter Projektionstransporteur¹⁾ benutzt, der diese zeitraubende Arbeit wesentlich verkürzte.

I. Teil.

Beschreibung der Ätzerscheinungen auf den einzelnen Flächen des Alauns.

Oktaeder: $p = 1$ (111).

Auf dieser Fläche erhielt ich bei allen von mir versuchten Lösungsmitteln und Temperaturen Ätzgrübchen.

Es zeigen sich bei der Lösung in verdünnter Mutterlauge schon nach sehr kurzer Einwirkung die bekannten dreiseitigen Ätzgrübchen, die mit der Oberfläche des Kristalls gleichseitige Dreiecke als Begrenzung haben, und die gegen die Kanten der Oktaederfläche um 60° gedreht erscheinen. Es ist bei längerem vorsichtigen Lösen nicht schwer, Grübchen von solcher Größe und Schärfe zu erzeugen, daß die einzelnen Teile derselben abgeblendet und genaue Beobachtungen über Form und Reflex gemacht werden konnten. Vor allem erwies sich die Abblendungsmöglichkeit als äußerst günstig, wenn es sich darum handelte, die Veränderungen der einzelnen äußerst kleinen Teile der Ätzgebilde auf der Oberfläche im Verlauf des Lösungsprozesses zu studieren.

Gewöhnlich geschah die Beobachtung in der Weise, daß der sorgfältig gereinigte Kristall einer kurzen Einwirkung des

¹⁾ Zeitschr. Krist. 1908, 45, 569.

Lösungsmittels ausgesetzt wurde. Um beim Herausnehmen einer Veränderung durch längeres Liegen an der Luft vorzubeugen, wurde der vorsichtig mit Filtrierpapier von anhängender Flüssigkeit gereinigte Kristall sofort zur Messung auf das Goniometer gebracht. Nachdem die Lösungsgebilde skizziert und gemessen waren, wurde der Kristall abermals einer Ätzung unterzogen und das Verfahren öfter wiederholt, so daß eine fortlaufende Reihe von Lösungsgebilden mit ihren Reflexen beobachtet und gezeichnet werden konnten.

In diesem Verlauf sollen mehrere Stadien unterschieden werden:

1. Stadium: Taf. XIII, Fig. 1. Beim ersten Angriff des Lösungsmittels bedeckt sich die ganze Oktaederfläche mit den erwähnten Ätzgrübchen. Die Ränder derselben sind scharf und geradlinig; die drei nach innen gehenden Facetten stoßen in scharfen Rändern zusammen und endigen in einer Spitze in der Mitte der Grübchen. Oft sind die Seitenflächen parallel der Schnittlinien mit dem Oktaeder gerieft im Gegensatz zu den Grübchenseiten auf der Würfelfläche, die stets glatt und „geleckt“ erscheinen.

Wie schon KLOCKE beobachtete, sind die Grübchen ungleich groß und ungleichmäßig verteilt auch bei gleichartigen Flächen desselben Kristalls. Es ließ sich jedoch erkennen, daß die Grübchen besonders dort groß und tief wurden, wo primäre Hohlräume ein Einbohren des Lösungsmittels in die Oberfläche begünstigten.

Die Gestalt des Lichtreflexes der Oktaederfläche in diesem Stadium wird durch Fig. 1, Taf. XIV, wiedergegeben (in gnomonischer Projektion mit der geätzten Fläche im Pol). Drei geradlinige Lichtzüge, die der Zone pp angehören, schneiden sich unter 120° ; in ihrem Schnitt liegt ein starker Lichtpunkt im Ort des Oktaeders, herrührend von dem eben gebliebenen Teil der ursprünglichen p -Fläche. Er ist von einem lichtschwachen Hof umgeben. Der Lichtpunkt im Ort der p -Fläche, der sich in anderen Stadien der Lösung wiederholt, gestattet stets ein genaues Polarstellen des geätzten Kristalls am Goniometer.

2. Stadium: Der p -Punkt in der Mitte der Lichtfigur wird schwächer; es entsteht je ein Lichtknoten in den drei Zügen, wenig entfernt vom p -Punkt. Gleichzeitig erscheinen beiderseits

von jedem der drei Reflexzüge verwaschene Lichtpunkte mit gekrümmten Ausläufern nach p hin (Taf. XIII, Fig. 2). Die verbreiterten Knoten in den geraden Lichtzügen entsprechen einer beginnenden, allerdings sehr schwachen Konkavität der Ätzgrübchenseiten; die gekrümmten schwachen Lichtzüge gehören zu Erhöhungen, die zwischen den Ätzgrübchen stehen geblieben sind, und die wir als Ätzkuppen bezeichnen wollen. Sie treten im späteren Verlauf der Ätzung noch stärker im Reflexbild hervor und sie sind es vor allem, die dem Reflexbilde seine mannigfaltige Gliederung verleihen.

An den Kanten des Oktaeders besonders gegen die Ecken hin beginnen sich schmale gekrümmte Lösungsflächen zu bilden. Von ihren Reflexen wird weiter unten ausführlicher die Rede sein (Fig. 2, Taf. XIII).

3. Stadium: Die geraden Lichtzüge in den Zonen pp sind fast vollständig verschwunden. Der Reflex nimmt die Form an, wie er in Fig. 3, Taf. XIV, wiedergegeben wird.

Die sechs starken Lichtpunkte zwischen den Zügen nach der d -Fläche entsprechen den sechs gekrümmten Facetten der erwähnten Ätzkuppen zwischen den Ätzgrübchen (Fig. 3, Taf. XIII). Die lichtschwachen krummen Züge beiderseits der Zone pp gehören zu den krummen Lösungsflächen auf den Oktaederkanten. Diese Lichtzüge gehen mit fortschreitender Lösung in die eigentümlich gekrümmten Züge über, die sich von p nach p spannen und die später als (D)-Züge bezeichnet werden.

4. Stadium: Taf. XIII, Fig. 4. Der Lichtpunkt im Flächenort tritt wieder deutlich hervor; die dreiseitigen Vertiefungen sind oft durch Flächen parallel der ursprünglichen Oktaederfläche abgestumpft. Oft, aber nicht immer, und meist nur an einzelnen Grübchen einer Fläche werden die Kanten, die die Grübchenfacetten bilden, durch schmälere oder breitere Flächen abgestumpft, so daß die Grübchen sechseitig erscheinen. Diese neuen Flächen unterscheiden sich wesentlich im Aussehen und Reflex von den ursprünglichen; sie sind konvex gekrümmt, zeigen keine Streifung und haben ein „gelecktes“ Aussehen. Sie sind flacher als die ursprünglichen Facetten. Die Lichtfigur¹⁾ zeigt ein Aus-

¹⁾ Sämtliche Reflexbilder sind, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil gesagt ist, nicht idealisiert, sondern streng nach Skizze und Messung aufgetragen.

sehen, wie es in Taf. XIV, Fig. 4, wiedergegeben ist. Dabei sind die Reflexe der drei ursprünglichen Seiten der Grübchen am weitesten vom Ort des p-Reflexes entfernt; es folgen dann die Reflexe der drei konvexen abstumpfenden Flächen, endlich die lichtstarken auseinandergezogenen Reflexe der Ätzkuppenfacetten, die also am wenigsten steil gegen die p-Fläche geneigt sind.

Die gekrümmten Lösungsflächen bedecken bereits einen großen Teil der ursprünglichen Oktaederfläche. Außer den Kanten gegen den Ort des Würfels haben sich scharfe Grate in der Zone pp gebildet, die der kleinen Diagonale einer Dodekaederfläche parallel gehen, so daß der übriggebliebene Teil der ursprünglichen Oktaederfläche die Form eines sechsseitigen Schildes hat, der von sechs gekrümmten Lösungsflächen begrenzt ist.

(Die Ätzkuppen sind hier weggelassen, um das Bild nicht komplizierter zu gestalten; ihre Form ist die gleiche wie in den vorhergehenden Stadien.)

5. Stadium (Endstadium der Lösung aus dem Oktaeder): Fig. 5, Taf. XIII. Der letzte Rest der ursprünglichen Oktaederfläche ist verschwunden. An ihre Stelle sind sechs gekrümmte Lösungsflächen getreten mit ihrer Spitze in der Mitte der ursprünglichen p-Fläche, von wo aus die gekrümmten Kanten in den Zonen pp und pc verlaufen. Das Oktaeder ist in das Stadium des Lösungskörpers getreten.

Das Reflexbild der Fläche (Taf. XIV, Fig. 5) zeigt entsprechend den sechs gekrümmten Flächen sechs verwaschene Lichtknoten, von denen aus gekrümmte büschelförmige Reflexe von p nach p und von p nach c verlaufen, beiderseits die Zonenlinie pp und pc in flach geschwungene Bögen einschließend. Sie lassen zwischen sich je einen dunklen Raum, da die von den Ätzgrübchen herührenden geraden Züge in den Zonen pp und pc in diesem Stadium verschwunden sind.

Es sollen einige Messungen folgen, welche den ungefähren Neigungswinkel der Ätzgrübchenseiten gegen die ursprüngliche p-Fläche zeigen. FR. KLOCKE¹⁾ hat solche Messungen angegeben: seine Winkelwerte schwanken zwischen $3^{\circ}47'$ und $8^{\circ}19'$, wobei nicht nur die Werte dieser Winkel für verschiedene Kristalle und verschiedene Bedingungen der Erzeugung der Ätzgrübchen stark differieren, sondern an dem gleichen Kristall, ja auf derselben

¹⁾ FR. KLOCKE: Zeitschr. Krist. 1878, 2, 126, Über Ätzfig. am Alaun.

Fläche die Winkel der drei Facetten der Grübchen stark voneinander abweichen.

Meine Messungen bestätigen diese Veränderlichkeit in den Neigungswinkeln der Grübchenflächen, wenn auch die Grenzen, innerhalb derer die Werte differieren, bei meinen Messungen enger gezogen sind. Es beruht diese Tatsache wohl auf dem Umstand, daß ich immer unter den gleichen Bedingungen mit wenig untersättigter Mutterlauge ätzte, während KLOCKE unter mehr wechselnden Bedingungen experimentierte.

Folgende Neigungswinkel (α) gegen die geätzte Oktaederfläche wurden gemessen:

$\alpha =$	$2^{\circ} 18'$	$2^{\circ} 25'$	$2^{\circ} 40'$	$2^{\circ} 55'$	$3^{\circ} 10'$	$3^{\circ} 26'$	$3^{\circ} 44'$	$4^{\circ} 12'$	$4^{\circ} 36'$	$5^{\circ} 2'$	$5^{\circ} 21'$	$5^{\circ} 33'$
------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------

Würfelfläche $c = 0$ (001).

Bei nicht zu starkem Angriff entstehen auf der Würfelfläche Ätzgrübchen. Anfangs sind sie klein und zahlreich, vergrößern sich aber bei weiterem vorsichtigem Ätzen, wobei ihre Anzahl schnell abnimmt.

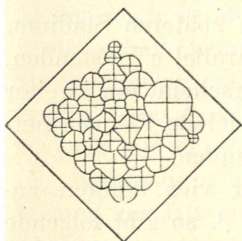


Fig. 3.

Bei Ätzungen mit verdünnter Mutterlauge entstehen vierseitige Ätzgrübchen, deren Seitenflächen in die Zonen cp fallen. Die Seitenfacetten dieser Grübchen sind stets glatt im Gegensatz zu denen der Oktaedergrübchen, die bei der ersten Einwirkung gestreift und gerieft erscheinen. Selbst bei ganz vorsichtiger Lösung wird nur äußerst selten eine scharfe Begrenzung der Figürchen gegen die Würfelfläche erzeugt, während die vier inneren Kanten der Grübchen stets scharf sind.

Textfig. 3 zeigt die gewöhnliche Ausbildung der Ätzgrübchen auf der c-Fläche. Die gerundeten Ränder drängen und verschieben sich gegenseitig, so daß oft die Stellung der einzelnen Grübchen nur durch die vier inneren einspringenden Facetten gekennzeichnet wird. Eine Abstumpfung der vierseitigen Grübchen durch eine Fläche parallel der ursprünglichen Würfelfläche konnte bisweilen

beobachtet werden. Es ist diese abstumpfende Fläche manchmal in vier Facetten geteilt, die unter sehr stumpfem Winkel in der Zone cp liegen.

Anfangs sind die vier Facetten der Grübchen ziemlich eben, werden aber bald konkav, wie aus dem Lichtreflex deutlich zu erkennen ist.

Das Lichtfeld zeigt im Verlaufe der Ätzung verschiedenes Aussehen. Die Abbildungen auf Taf. XVI, Fig. 2, 1a—1d, geben eine Reihe von Entwicklungsstadien der Reflexerscheinung wieder, wie sie im Verlauf des Lösungsprozesses zu beobachten sind; sie gehen kontinuierlich ineinander über.

Wir erhalten anfangs einen lichtstarken Reflex am Ort der Fläche c, der von dem unversehrten Teil der ursprünglichen Würfelfläche herrührt. Von ihm aus gehen vier schmale Züge in den Zonen cp ohne deutliches Maximum der Helligkeit (Taf. XVI, Fig. 1a). Nach weiterer Lösung wird der c-Reflex lichtschwächer, bis er schließlich ganz verschwindet. An seiner Stelle erscheinen vier Lichtknoten in der Zone cp, die bei fortschreitender Lösung von c wegrücken (Taf. XVI, Fig. 1b). Dies Hinausrücken entspricht einem Steilerwerden der vier Facetten.

Im nächsten Stadium erscheinen die erwähnten vier Lichtknoten durch schwach gekrümmte Lichtbögen verbunden (Taf. XVI, Fig. 1c und 1d). Diese Bögen erweitern sich zunächst, werden dabei schwächer und verschwinden in einem späteren Stadium. Ist am Boden der Ätzgrübchen eine Fläche parallel c entstanden, so erscheint ein Lichtpunkt im Orte c. Oft erscheint ein zweiter Ring innerhalb des ersten, der von den vier kleinen Flächen herrührt, die die Spitze der Ätzgrübchen abstumpfen.

Nennen wir den Normalenwinkel dieser vier inneren Facetten gegen die c-Fläche α , den der äußeren β , so gibt folgende Tabelle der von mir gemessenen Winkel (α und β) ein Bild der Neigung dieser Facetten gegen die im Pol stehende ursprüngliche Würfelfläche. (Es wurde dabei immer auf den lichtstärksten Teil des Reflexzuges eingestellt.)

$\alpha =$	20'	23'	31'	37'	40'	44'	46'
$\beta =$	1° 8'	1° 23'	1° 38'	1° 50'	1° 58'	2° 8'	2° 38'

Die von mir beobachteten Winkel erreichen nicht die Größen, wie sie FRIEDR. KLOCKE¹⁾ angegeben hat, dessen Werte für die Neigungswinkel der Ätzgrübchenseiten gegen die ursprüngliche Hexaederfläche zwischen $2^{\circ} 40'$ und $5^{\circ} 25'$ variieren (beim Oktaeder hat sich dieselbe Erscheinung gezeigt). Indessen zeigen seine Messungen in Übereinstimmung mit den meinigen so große Schwankungen, daß auch hier (wie bei den Oktaederätzgrübchen) die gebildeten Grübchenflächen nicht als typische Flächen mit bestimmtem Symbol anzusehen sind.

Charakteristisch für diese Grübchen auf der Würfelfläche ist ihre außerordentliche Zartheit, so daß sie nur bei sehr schwachem Angriff deutlich erscheinen. Bei geringster stärkerer Einwirkung verschwinden die Grübchen und es entstehen auf der Würfelfläche je vier flache in der Zone (cp) gekrümmte Lösungsflächen mit einer Ecke in der Mitte von c.

Dodekaeder d = 01 (011).

Das Rhombendodekaeder wurde bei meinen Kristallzüchtungen anfangs nur als schmale Abstumpfungen der Kombinationskanten pp erhalten; es mußten in diesem Fall für Ätzversuche Dodekaederflächen künstlich angeschliffen werden, um die für die Beobachtung der Ätzerscheinungen nötige Breite zu erhalten. Später zeigte es sich, daß man diese Flächen leicht und in großer Breite erhält, wenn man langsam aus nur wenig übersättigter Mutterlauge in vollständiger Ruhe auskristallisieren läßt. Es beruht diese Erscheinung auf der Wirkung von Konzentrationsströmen, die bei dem in der Ruhe wachsenden Kristall auftreten.

Während beim Lösen, wie oben erwähnt, die konzentrierte Lösung abwärts sinkt, steigt hier die Lösung, nachdem sie durch Abgabe von Alaun an den Kristall leichter geworden ist, in die Höhe. G. WULFF¹⁾ hat diese Ströme an Kristallen des Zinkammoniumsulfates $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ genau beobachtet und photographiert. Er stellt den Satz auf, daß die Konzentrationsströme beim Wachsen der Kristalle die Kanten der Oberseite abzurunden streben. Dieser Abrundung tritt aber die aufbauende Kraft der Kristallpartikel entgegen und es erscheinen Flächen

¹⁾ Zeitschr. Krist. 1878, 2. 126, über Ätzfig. am Alaun.

²⁾ Zeitschr. Krist. 1901, 30, Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen.

am Kristall, die die Kanten der ursprünglichen Flächen abstumpfen. Als solche unter dem Einfluß der Konzentrationsströme beim Wachsen des Kristalls entstandenen Flächen sind hier die d-Flächen zu betrachten, denen sich bei stark auftretenden Strömen Flächen der Position $\frac{1}{2}1$ zugesellen.

Es hat sich also hier beim Alaun die von G. WULFF am Zinkammoniumsulfat gemachte Beobachtung bestätigt.

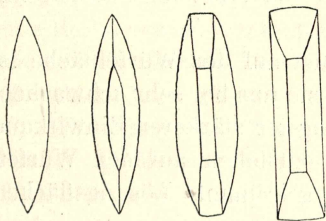


Fig. 4.

Die Dodekaederfläche zeigt bei der Lösung elliptische, kahnförmige Rinnen von wechselndem Aussehen (Fig. 4). Die Längsausdehnung dieser Rinnen läuft parallel der Kombinationskante *pd*. In seltenen Fällen waren die langgestreckten Grübchen rechteckig begrenzt. Die vier nach innen gehen-

den Seiten unterschieden sich jedoch hinsichtlich ihrer Größe und ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Die Facetten in der Zone *pp* sind langgestreckt und oft gerieft. Die kleinen Seitenflächen in der Zone *dc* sind konvex gekrümmt, haben eine „geleckte“ Oberfläche und zeigen in ihrem Aussehen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Grübchenflächen der *p*-Fläche, welche die Kanten der gewöhnlichen dreiseitigen Ätzgrübchen abstumpfen.

Wie beim Oktaeder und Würfel werden diese rinnenförmigen Grübchen mitunter durch eine Fläche parallel der ursprünglichen Dodekaederfläche abgestumpft.

Der Form der Grübchen entsprechend erhalten wir einen Lichtreflex, dessen große Ausdehnung in die *pd*-Zone fällt, weil hier die steileren Facetten der Grübchen liegen. Die Reflexe der beiden anderen Grübchenseiten fallen wegen ihres geringen Neigungswinkels gegen die *d*-Fläche ganz in die Nähe des Flächenpunktes *d* in die Zone *dc*.

Taf. XVI, Fig. 3a—d gibt die Gestalt der Lichtreflexe des Dodekaeders in verschiedenen Stadien der Lösung wieder. Wie die Gestalt der Reflexe im allgemeinen mit der Dauer und Stärke der Lösung zusammenhängt, soll in einem späteren Abschnitt gezeigt werden.

Die ganze Art des Auftretens und die eigentümlich langgestreckte Form der Grübchen auf den *d*-Flächen spricht für

die Entstehung durch einen starken Zonenstrom pp; dieser trifft senkrecht auf diese Zone in der Fläche d auf und findet seinen Abfluß in den eigentümlichen Rinnen nach c.

Bei fortgesetzter Lösung verschwinden diese Rinnen, die oft sehr tief eingegraben sind, und es entsteht in der Zonenebene pd ein Grat senkrecht zur Längsausdehnung der Dodekaederfläche; er bildet eine Fortsetzung des Grates auf der Oktaederfläche und kennzeichnet die Zone pp als wichtige Ebene der Attraktion.

Nennen wir α den Neigungswinkel gegen die d-Fläche, den die Grübchenseiten in der Zone pd bilden, und β den Winkel gegen die d-Fläche der Grübchenseiten in der Zone dc, so gibt folgende Tabelle die gemessenen Winkel α und β .

α	4° 15'	4° 20'	4° 30'	4° 42'	4° 50'	4° 55'
β	33'	35'	36'	38'	39'	42'

Triakisoktaeder $u = \frac{1}{2} 1$ (122).

Das Triakisoktaeder tritt am Alaun seltener auf. Die Form liegt in der Hauptzone pp und erscheint nur als schmale Abstumpfung der Kombinationskante der Flächen p und d.

Die Ätzgrübchen auf ihr haben große Ähnlichkeit mit denen auf dem Dodekaeder. Es sind schmale kahnförmige Rinnen, gestreckt in der Richtung der Kanten pd, die jedoch bei weitem nicht so deutlich ausgeprägt sind wie auf den Dodekaederflächen.

Der Reflex erstreckt sich in der Zone pp und wird von den beiden Seitenflächen der Grübchen erzeugt. Er besteht aus einem mehr oder weniger lichtstarken Reflexpunkt im Ort der Fläche u; von ihm aus verlaufen zwei Züge in der Zone pp.

Die ganze Art des Auftretens dieser Grübchen ist ebenso wie die auf der Dodekaederfläche von dem starken Zonenstrom pp bedingt. Es ergibt sich ein senkrechtcs Auftreffen des Lösungsstromes in dieser Zonenebene auf die Triakisoktaederfläche, der seinen Abfluß nach dem Würfel nimmt.

Bei fortgesetztem Lösen tritt eine scharfe Kante in der Zone pp auf als Fortsetzung der schon beschriebenen Kante auf Oktaeder- und Dodekaederfläche.

Ikositetraeder $q = \frac{1}{2}$ (112).

Das Ikositetraeder ist beim Alaun eine schwache Form. Sie kann dadurch erhalten werden, daß man die Kanten eines Kristalls durch Lösen sich abrunden und dann wieder ausheilen läßt. Die Fläche q erscheint dann als schmale Abstumpfung der Kombinationskante pc .

Die Ätzgrübchen sind längliche Rinnen von ähnlicher Form, wie sie das Triakisoktaeder zeigt. Sie sind gestreckt nach der Kombinationskante der q -Fläche mit dem Würfel. Ihr Reflex liegt in der Zone pc und zeigt eine ähnliche Form wie das geätzte Triakisoktaeder. Die Form der Grübchen ist bedingt durch die Zone pc , indem der Lösungsstrom senkrecht zu dieser Zone in den Rinnen seinen Abfluß findet.

Pentagondodekaeder $e = 0 \frac{1}{2}$ (012).

Die Form e entsteht beim Kalialaun nur aus salz- oder salpetersaurer konzentrierter Mutterlauge. Sie erscheint nie beim ersten Auskristallisieren, sondern nur nach vorhergegangener Lösung als Ausheilungsfläche die Kombinationskante dc abstumpfend.¹⁾ Sie entscheidet durch ihr Auftreten die Zugehörigkeit des Kalialauns zur pentagonalhemiedrischen Abteilung des regulären Systems.

Es erschien als interessante Aufgabe, durch Ätzversuche diese Zugehörigkeit zu bestätigen und gleichzeitig bei nachge-

¹⁾ Nachträglich erhielt ich diese Form verhältnismäßig groß und gut ausgebildet dadurch, daß ich eine Kugel von Kalialaun in einer gesättigten Lösung von Kalialaun in Salzsäure (spez. Gew. 1,126) weiterwachsen und sich zu einem ringsum ausgebildeten Kristall regenerieren ließ. Der unter diesen Bedingungen gewachsene Kristall zeigt die Kombination von Oktaeder, Würfel und Pentagondodekaeder. Bemerkenswert ist dabei, daß der Würfel beim Wachsen des Kristalls in salzsaurer Lösung eine größere Rolle spielt als bei den in neutraler Lösung gewachsenen Kristallen. Er tritt gewöhnlich im Gleichgewicht mit dem Oktaeder auf, oft sogar als herrschende Form.

Während beim Wachsen in schwach saurer oder neutraler Lösung die Zone pd als herrschend charakterisiert ist, sowohl durch die Größe und Häufigkeit der d -Fläche als auch durch den Verlauf der Reflexzüge der Ätzgrübchen auf p , tritt ihr beim Wachsen in stark saurer Lösung die pc -Zone als gleichwertig an die Seite. Diese Gleichwertigkeit der pc -Zone drückt sich auch in den Ätzgrübchenreflexen der p -Fläche aus, die jetzt nicht nur in Zone pd , sondern mit derselben Stärke auch in der Zone pc verlaufen. Eine neue schöne Bestätigung der Beobachtung, daß die Reflexzüge der Ätzgrübchen auf den Primärknoten durch ihren Verlauf die Hauptzonen charakterisieren.

wiesener Hemiedrie ein Mittel zu finden, die $\pm$ Formen zu unterscheiden. Es hat sich bei den Kristallzüchtungsversuchen immer nur die eine Form von $\pm \frac{1}{2} 0$ gefunden. Sie soll als $+$ Form bezeichnet werden.

Die Ätzung an natürlichen Flächen der Form $\frac{1}{2} 0$ gab wegen ihrer geringen Größe keine deutlichen Ätzerscheinungen. Es wurden nun an dem Kristall durch orientiertes Anschleifen Flächen der Position $\pm \frac{1}{2} 0$ in genügender Größe erzeugt und geätzt. Jetzt zeigte sich in der Tat ein Unterschied der $+$ und $-$ Formen.

Die $+$ Flächen bedeckten sich mit rundlichen, undeutlich begrenzten Grübchen, deren Reflex kreisförmig einen Zentralreflex in der Mitte des Lichtrings umgibt (Taf. XIV, Fig. 7). Die $-$ Flächen gaben bei der Ätzung keine erkennbaren Grübchen. Die Oberfläche erschien glänzend und „geleckt“; demgemäß zeigte auch der Lichtreflex keine deutlich begrenzte Form, er war zersplittert und zeigte die typische Rieselung, wie sie von „geleckten“ Lösungsgebilden hervorgerufen wird.

Somit bieten also die Ätzerscheinungen auf der Fläche $\frac{1}{2} 0$ in der Tat ein Mittel, die pentagonale Hemiedrie nachzuweisen und die $\pm$ Form zu unterscheiden.

Der Kalialaun bildet, wie schon erwähnt, die e-Flächen bei natürlichem Wachstum stets klein und undeutlich aus. Da es wünschenswert erschien, auch an natürlichen großen e-Flächen Ätzversuche anzustellen, wurde Caesiumalaun zu den Versuchen herangezogen, der ja diese sonst nicht häufigen Flächen leicht und genügend groß ausbildet. Es zeigte sich indessen sehr bald, daß bei diesem Glied der isomorphen Alaunreihe gänzlich andere Verhältnisse in der Rangordnung der Partikelattraktionen, also auch in der Verteilung der Hauptknoten und Hauptzonen im Kristall herrschen wie beim gewöhnlichen Kalialaun. Wir erhalten hier hauptsächlich deutliche Ätzgrübchen auf den Oktaeder und Pentagondodekaederflächen, während das Rhombendodekaeder zurücksteht. Es tritt also eine Änderung in der Rangordnung der wesentlichen Flächen ein. Demgemäß sind auch die Ätzgrübchen selbst auf der p-Fläche verschieden von denen am gewöhnlichen Kalialaun. Wir sahen, daß bei diesen die Reflexzüge der Ätzgrübchen auf dem Oktaeder sich von p nach p über d erstrecken. Hier tritt der d-Punkt zurück, die Reflexzüge liegen in den Zonen pe und dokumentieren dadurch die Wichtigkeit dieser Zone. Daraus folgt fernerhin, daß auch die Lage der Ätzgrübchen auf der p-Fläche

um 30° gedreht gegen die ursprüngliche Position liegen müssen, da ja die Lichtzüge ebenfalls um 30° gegen die frühere Lage gedreht erscheinen. Fig. 6, Taf. XIV, gibt ein Bild der Ätzgrübchenreflexe auf der p-Fläche des Cäsiumalauns.

Die Ätzgrübchen auf e sind dreiseitige Vertiefungen, die mit der e-Fläche gleichschenkelige Dreiecke als Begrenzungsfigur haben. Grübchen und Lichtreflex zeigen die Symmetrie der e-Fläche, auf der sie liegen. Das Reflexbild dieser Grübchen auf e wird durch Fig. 8, Taf. XIV, wiedergegeben; es zeigt zwei längere Züge in der Zone ep und einen kürzeren in der Zone ec. In Fig. 6, Taf. XV, sind die Ätzgrübchenreflexe eines Cäsiumalaunkristalles zusammengestellt und in gnomonischer Projektion wiedergegeben; das Reflexbild ist durchaus verschieden von dem des Kalialauns und zeigt in ausgesprochener typischer Weise die pentagonale Hemiedrie.

Wir haben hier ein schönes Beispiel, wie innerhalb einer isomorphen Reihe die Stärke der Hemiedrie wechseln kann. Es zeigt sich zugleich die Ätzung als wichtiges Erkennungsmittel für die Stärke der Hemiedrie einer Kristallart.

Wir erkennen auf Grund der Lösungserscheinungen den Kalialaun als schwach pentagonal; die e-Flächen, welche seine Zugehörigkeit zu dieser Hemiedrie dokumentieren, treten auch beim Wachsen nur sehr untergeordnet unter bestimmten Umständen auf und liegen in der schwachen dc-Zone.

Anders beim Cäsiumalaun; hier tritt diese Fläche als selbständiger Primärknoten hervor. Sie spannt ihre Reflexzüge in den Zonen ep und ec. Die Ätzerscheinungen lassen also den Cäsiumalaun als stark hemiedrisch erscheinen.

Diese Erscheinung berechtigt zu der Annahme, daß in der isomorphen Reihe der Alaune Glieder zu erwarten sind, die Übergänge in der Stärke der Hemiedrie bilden; es würde nun die Ätzung ein Mittel sein, die Stärke der Hemiedrie der einzelnen Glieder dieser isomorphen Reihe zu erkennen und eine darauf basierende Reihe aufzustellen.

Vergleichen wir die Ätzgrübchen auf den verschiedenen Flächen des Alauns, so tritt trotz der Verschiedenheit der Form und des Reflexes manches Gemeinsame im Verlaufe des Lösungsprozesses auf; so besonders die Art, wie sich der Reflex, also

auch die Form der Grübchen selbst mit fortschreitender Lösung ändert.

Auf Taf. XVI, Fig. 2, sind die Reflexe der Ätzgrübchen auf den wichtigsten, den c-, p- und d-Flächen, in den verschiedenen Stadien der Ätzung wiedergegeben.

Im ersten Stadium der Lösung zeigen alle Reflexe¹⁾ übereinstimmend einen lichtstarken Punkt im Ort der geätzten Fläche, umgeben von einem lichtschwachen verschwommenen Lichthof. Vom Flächenpunkt aus gehen kurze geradlinige Lichtzüge gleichmäßig in den Hauptzonen; sie sind gebildet von den flachen, noch ebenen Facetten der Grübchenseiten Fig. 1a, 2a, 3a. Der lichtstarke Zentralreflex rührt von dem unversehrten Teil der Oberfläche her.

Beim weiteren Lösen verschwindet der Lichtpunkt in dem Flächenort allmählich; in den Zonenreflexen bildet sich ein deutlicher Lichtknoten aus, nicht weit entfernt vom Ort der Fläche.²⁾ Das Verschwinden des Zentralreflexes beweist, daß kein Flächenelement mehr der ursprünglichen Kristallfläche parallel ist. Die Knoten in den Reflexzügen erklären sich daraus, daß sich bei den Grübchenfacetten eine Neigung vorzugsweise herausgebildet hat, die dem Ort der Knoten entspricht (Fig. 1b, . . .).

Mit fortschreitender Ätzung werden die Seiten der Grübchen steiler, die Lichtknoten in den Zügen rücken daher nach außen. Gleichzeitig treten Lichtbögen auf, die die Knoten in den Zonenreflexen verbinden (Fig. 1c, . . .). Sie entstehen durch eine Krümmung der Seitenflächen der Grübchen gegen ihre Schnittkanten.

Oft tritt bei vorsichtigem Weiterätzen eine Abstumpfung der Spitze der Grübchen durch eine ebene Fläche parallel der ursprünglichen Kristallfläche ein. Dadurch erscheint wieder ein Lichtpunkt im Ort der geätzten Fläche. Wir haben dann eine Form der Ätzgrübchenreflexe, wie sie in Fig. 1d . . . wieder-

¹⁾ Es wurden nur die Reflexe gezeichnet und nicht die Grübchen selbst, weil die Reflexe aus der Gesamtheit der einzelnen kleinen Grübchen hervorgehen und somit deren Veränderungen schärfer charakterisieren als das Oberflächenbild selbst.

²⁾ Es möge zum Verständnis hervorgehoben werden, daß in diesen Abbildungen die Reflexe der Ätzkuppen und der Lösungsflächen weggelassen sind, so daß hier die Form der Ätzgrübchenreflexe unbeeinträchtigt durch die Reflexe anderer Lösungsgebilde wiedergegeben ist.

gegeben ist. Der Zentralreflex ist dabei von nach außen konvexen Lichtbögen umgeben, von deren Schnittpunkten stark verkürzte Reflexe in den Zonen laufen.

Gesamtbild der Reflexe.

Es hat sich beim Studium der Lösungserscheinungen an verschiedenen Kristallarten [Calcit¹⁾, Topas²⁾, Zinkblende³⁾, Diamant⁴⁾] gezeigt, daß sich die Reflexe der Lösungsgebilde auf sämtlichen Flächen einer Kristallart in ihren verschiedenen Stadien zu einem einheitlichen Gesamtbild vereinigen.

Es wurden nun für den Alaun alle Reflexbilder für die verschiedenen Stadien der Lösung in ein gemeinsames gnomonisches Bild eingetragen. Dabei zeigte sich, daß das Gesamtbild auch hier einheitlich war, in das sich die Einzelbilder organisch einfügten.

Das Gesamtreflexbild wurde nun mit dem Gesamtbild der typischen Formen des Alauns verglichen (Taf. XVI, Fig. 1 und Deckblatt). Dabei zeigte sich eine volle Übereinstimmung beider Bilder in Bezug auf Hauptknoten und Hauptzonen.

Man kann das Formensystem einer Kristallart charakterisieren durch seine Hauptknoten und Hauptzonen, und wir können auch hier ebenso aus dem Gesamtbild der Reflexe wie aus dem Gesamtbild der typischen Formen das Charakteristische des Alaunkristalls herauslesen.

Wir unterscheiden im wesentlichen zwei Arten von Reflexzügen: gerade Lichtzüge in den Hauptzonen und krumme verbreiterte Züge, die seitlich der Zonen verlaufen.

Wir finden beim Alaun zwei hervortretende Zonenzüge, nämlich in Zone pp und pc.

In Übereinstimmung mit den von FERSMANN und GOLDSCHMIDT vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen sollen die geraden Züge mit Buchstaben in [], die krummen Züge in () gesetzt werden, und zwar wollen wir da, wo Analogie mit dem Diamant besteht, die gleichen Buchstaben wählen. Die Züge, die sich

¹⁾ GOLDSCHMIDT und WRIGHT: Jahrb. Min. 1903, Beil., 17, 255, Über Ätzfig., Lichtfig. und Lösungsfig. mit Beobachtungen am Calcit.

²⁾ V. ROŠICKÝ: Böhm. Akad. 1909, 23, Über japanischen Topas.

³⁾ PH. HOCHSCHILD: Jahrb. Min. 1909, Beil., 26, 151, Studien an Zinkblende.

⁴⁾ FERSMANN und GOLDSCHMIDT: Der Diamant, Heidelberg 1911.

bisher am Alaun nachweisen ließen, finden sich auch alle beim Diamant wieder; doch ist dieser reicher, entsprechend seinem reicheren Formensystem.

Es wurden folgende Reflexzüge im Gesamtbild des Alauns unterschieden:

a) Geradlinige Züge:

Zug [D] in Zone pp. Er tritt bei allen untersuchten Kristallen auf und ist der lichtstärkste Reflex.

Zug [B] in Zone pc. Ein geradliniger Reflex von geringerer Intensität als der [D]-Zug.

b) Gekrümmte Züge:

Zug (D). Dieser gehört zu den wichtigsten Reflexen am geätzten Alaun; er erstreckt sich von p nach p zu beiden Seiten der Zonenlinie pdp.

Zug (B). Dieser Zug tritt nur selten auf; dabei ist er so verwaschen und lichtschwach, daß er leicht übersehen werden kann; er umschließt die Zone pc.

Zu diesen Zügen treten beim geätzten Alaun noch kürzere krumme Züge in der Umgebung der Hauptknoten p und c auf, je nach dem Stadium der Ätzung variierend. Sie verändern nicht den Charakter des Gesamtbildes und sind vielmehr charakteristisch für die Lösungsakzessorien (Grübchen, Hügel . . .) auf diesen Flächen. Sie wurden im Gesamtbild weggelassen, da sie sich in den Hauptzonen erstrecken, und also im wesentlichen die gleiche Richtung haben wie die gezeichneten geraden scharfen Zonenzüge pp und pc; außerdem würde die Häufung dieser kleinen Lichtzüge um die Hauptknoten die Klarheit und Übersichtlichkeit der Gesamtbilder beeinträchtigen, ohne etwas wesentlich Neues zu zeigen.

Die Zone pc ist von untergeordneter Bedeutung; wir erkennen das daran, daß sowohl die geraden Zonenzüge [B] als auch die sie seitlich umrahmenden Lichtbögen viel schwächer hervortreten als die Züge in der Zone pdp.

Die anderen Zonen am Alaunkristall treten beim Lösen in keiner Weise hervor; bei ihrer Wichtigkeit für andere Substanzen ist das besonders auffallend bei der Zone dc, die sich hier als sehr schwach erweist.

So spiegelt sich im Gesamtreflexbild der Lösungserscheinungen das Wesen des Alaunkristalls wieder. Wir erkennen in ihm ebenso wie im Gesamtbild der typischen Formen die Hauptknoten und Hauptzonen in ihrer Rangordnung, d. h. in ihrer relativen Stärke und Wichtigkeit. In den Hauptknoten sehen wir die Hauptattraktionsrichtungen der kristallbauenden Partikel. In den Hauptzonen die wesentlichen Richtungen des Zusammenwirkens je zweier dieser Hauptknoten.

Was wir hier am Alaun nachweisen konnten, fand sich ebenso bei anderen Kristallen wieder (Diamant). Diese Übereinstimmung zeigt, daß hier eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, die nicht nur dem Alaun, sondern auch anderen Kristallen, vielleicht den Kristallen im allgemeinen eigentümlich ist.

Lösungsströme am Alaunkristall.

Wenn wir am Schluß der Betrachtung der Ätzererscheinungen der einzelnen Flächen des Alauns sowie der Ausbildung der gekrümmten Ätzflächen uns ein Bild der Lösungsströme, die hier auftreten, machen wollen, so kommen wir zu folgenden Vorstellungen:

Wir unterscheiden einen bevorzugten Strom auf p (p -Strom), einen Zonenstrom pp und einen schwächeren Strom auf c ; untergeordnet tritt auch ein Zonenstrom pc auf.

Der p -Strom trifft senkrecht auf die p -Flächen und findet seinen Abfluß über d . Gleichzeitig trifft der Zonenstrom pd den abfließenden p -Strom, so daß dieser geteilt und nach c hin abgelenkt wird. Zwischen zwei abgelenkten Strömen bildet sich eine Kante als Grenzlinie; diese dadurch entstehende Kante ist zugleich Auftreffrichtung des schwachen Zonenstroms cp , der von dem starken p -Strom in den Zonenstrom pp mitgerissen und nach c hin abgelenkt wird. Er dürfte zur scharfen Ausbildung dieser Kante beitragen.

Der verhältnismäßig schwache c -Strom ist schwer zu verfolgen; er erzeugt Grübchen auf c und findet seinen Abfluß über d , wo er aber von den starken Strömen der Zone pp mitgerissen wird und keinen Einfluß auf die Oberflächengestaltung des aus dem Kristall resultierenden Lösungskörpers ausübt.

II. Teil.

Lösungskörper aus der Kugel.¹⁾

Bei den im vorhergehenden beschriebenen Versuchen war die Wahl der geätzten Fläche eine willkürliche, durch die zufällige Ausbildung des Kristalls veranlaßt. Es wäre denkbar, daß bei der Wahl anderer Flächen andere neue Knotenpunkte und Lichtzüge gefunden werden, die eine andere Rangordnung der Knoten und Zonen ergeben. Um dies zu prüfen, wurden Kugeln aus Kalialaun hergestellt und der Lösung unterworfen. Die Kugel hat die Eigenschaft, daß sie keiner Richtung den Vorzug gibt; sie zeigt in allgemeinsten Weise die Abhängigkeit der Lösung von der Richtung im Kristall.

Ätzversuche an Kugeln von Calcit wurden zuerst von L. LAVIZZARRI²⁾ unternommen. Er findet bei seinen Versuchen, daß beim Lösen einer Calcitkugel in Säure eine sechsseitige Doppelpyramide resultiert, mit gekrümmten Kanten und Flächen.

O. MEYER³⁾ nahm die Versuche LAVIZZARRIS wieder auf und dehnt sie auf die Ätzung mit anderen Säuren aus. Er fand, daß die mit Essigsäure aus der Calcitkugel erhaltenen Lösungskörper eine andere Gestalt haben, als die mit Salzsäure behandelten.

MEYER und PENFIELD⁴⁾ beschrieben die aus Quarzkugeln durch Lösen mit Flußsäure entstandenen Körper und bestätigten im großen Ganzen die von F. LEYDOLD⁵⁾ publizierten Resultate.

A. C. GILL⁶⁾ setzte diese Versuche fort und zeigte den Unterschied der mit Flußsäure und Kaliumkarbonat behandelten Quarzkugel.

GOLDSCHMIDT und WRIGHT machten eingehende Lösungsversuche an Kugeln von Calcit und stellten auf Grund ihrer Beobachtungen verschiedene Gesetze über die Lösung aus Kugeln auf, die nach der Annahme der Verfasser nicht nur für

¹⁾ Die Kugeln wurden in der Größe von 10—20 mm Durchmesser in der mechanischen Werkstätte von P. STOE-Heidelberg geschliffen.

²⁾ L. LAVIZZARRI: 1865 (Lugano) Nouveaux Phénomènes des corps cristallisés.

³⁾ O. MEYER: 1883, Jahrb. Min. I, 74.

⁴⁾ O. MEYER u. S. L. PENFIELD: 1889, Trans. Connecticut. Acad. 8, 157.

⁵⁾ F. LEYDOLD: 1855, Sitzungsbericht d. Wiener Akad. 15, 59.

⁶⁾ R. C. GILL: 1894, Zeitschr. Krist. 22, 97.

Calcit gelten, sondern für die Kristalle allgemein Gültigkeit haben.

Es wurden in der Folge Versuche an Zinkblende¹⁾ und und Topas²⁾ gemacht, die die allgemeine Gültigkeit dieser Gesetze wahrscheinlich machten.

Meine Beobachtungen an Alaunkugeln liefern einen neuen Beleg für die Gültigkeit der erwähnten Gesetze; auch hier verlaufen die Erscheinungen analog, natürlich unter Wahrung der für dieses Kristallsystem und die Kristallart eigentümlichen Verhältnisse.

Es mögen zunächst die hauptsächlichsten Gesetzmäßigkeiten hervorgehoben werden, die sich bei der Lösung der Calcitkugeln ergaben:

1. Es entstehen Ätzgrübchen im Ort der Hauptflächen (Primärknoten) sowie längs der Hauptzonenlinien; dadurch wird eine etwas verschwommene Projektion der Hauptzonen des Formensystems des Kristalls auf die Kugel erhalten.

2. Das Reflexbild einer so geätzten Kugel gibt in Gestalt von Lichtzügen die Hauptknoten und Hauptzonen der Kristallart wieder.

3. Bei fortschrittener Lösung entstehen Ecken im Ort der Hauptknoten, scharfe Grate an der Stelle der Hauptzonen. Es bildet sich der Lösungskörper mit Ecken und Kanten. Solche Lösungskörper sind Formen des Abbaues, sie erlauben Schlüsse auf die Verteilung der Partikelattraktionsrichtungen im Kristall.

4. Die Gestalt des Lösungskörpers ändert sich mit fortschreitender Lösung, bis eine Form erreicht wird, die bei weiterer Lösung die Lage der begrenzenden Flächen gegeneinander nicht mehr ändert: Endform der Lösung.

5. Jedes Lösungsmittel ergibt eine ihm eigentümliche Serie von Lösungskörpern.

6. Die Gestalt des Lösungskörpers gibt ein Bild von der Lösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen des Kristalls

7. Durch die Lösung wird eine Rangordnung der Hauptknoten (Hauptflächen) aufgedeckt, je nach der Rolle, die sie bei

¹⁾ PH. HOCHSCHILD: N. Jahrb. 1908, Beil., Bd. 26, S. 151, Studien an Zinkblende.

²⁾ V. ROSICKY: Böhm. Akademie, Bd. XVIII, 1909, über japanischen Topas.

der Bildung von hervortretenden Ecken auf der geätzten Kugel spielen.

8. Die Rangordnung wechselt mit dem Lösungsmittel.

Es soll nun im folgenden dargelegt werden, wie weit sich die genannten Gesetzmäßigkeiten in meinen Versuchen am Alaunkristall wiederfinden ließen.

Nach kurzer äußerst vorsichtiger Einwirkung von nur wenig untersättigter Mutterlauge entstehen Ätzgrübchen in den Orten der Oktaederflächen. Sie bilden unregelmäßig begrenzte Anhäufungen und reihen sich hauptsächlich in der Zone pp zwischen den Knotenpunkten p. Die Grübchen sind beim Alaun wegen seiner leichten Löslichkeit sehr empfindlich. Bei nur wenig stärkerem Ätzen verschwinden sie und es treten die Ecken und Kanten des Lösungskörpers hervor. Die Grübchen zeichnen nur undeutlich und verschwommen den Verlauf der Zonen an; die Reihen zwischen den Knotenpunkten sind breit und undeutlich begrenzt.

Eine zweite, noch schwächere Reihe von Grübchen spannt sich zwischen den Hauptknoten p und c. Indessen ist die Gruppe der Grübchen bei c viel undeutlicher und schwächer als bei p.

Die Ätzgrübchen in den einzelnen Flächenorten auf der Kugel haben dieselbe Gestalt, wie die auf den entsprechenden Flächen.

Es bilden sich also auch hier, wie bei Calcit- und Zinkblendekugeln beobachtet, die Hauptknoten und -zonen auf der Kugel sozusagen in natürlicher Kugelprojektion ab. Es zeigt sich hier wieder (wie beim Calcit) das Reflexbild der Kugel im wesentlichen identisch mit dem Gesamtreflexbild, das man erhält, wenn man die Reflexe der geätzten Einzelflächen in ein Bild zusammenhängt.

Bei weiterem Ätzen beginnt der Lösungskörper sich zu bilden. Es entstehen wenig hervortretende scharfe Ecken im Ort der p-Flächen. Sie sind sechsseitig mit gekrümmten Kanten in den Zonen pp und pc. Schon hier zeigt sich ein Unterschied in der Stärke und Deutlichkeit dieser Grate; die in der Zone pp sich erstreckenden Grate treten stärker hervor, als die in der

Zone pc (Fig. 11, Taf. XIII). Dieser Unterschied wird bei weiterem Lösen immer deutlicher, bis die Kanten in der Zone pc fast ganz verschwunden sind.

Schließlich nimmt der Lösungskörper die Gestalt der Fig. 12, Taf. XIII, an. Die Kanten in der Zone pc sind bereits ganz verschwunden, der Endkörper der Lösung aus der Kugel ist ein würfelfähnliches Gebilde mit stark gekrümmten Flächen.

Es zeigt sich also auch beim Alaun die für Lösungskörper charakteristische Erscheinung, daß an die Stelle der Hauptflächen Ecken treten, zwischen die sich in den Hauptzonen Kanten spannen, und zwar finden sich die Ecken an den Stellen, wo früher die Grübchen waren, die Kanten am Ort der Grübchenreihen. Wir haben also im Anfang der Lösung in den Hauptknoten und -zonen ein Maximum der Lösungsgeschwindigkeit, im weiteren Verlauf aber ein Minimum in diesen Orten.

Versuch einer genetischen Erklärung der Entstehung der Lösungskörper aus der Alaunkugel.

Der Betrachtung über die Entstehung der Lösungskörper aus der Kugel soll die Hypothese V. GOLDSCHMIDTS zugrunde gelegt werden: „Jede Fläche entsteht senkrecht zu einer Partikelattraktionskraft“¹⁾, die Flächennormale ist also die Richtung dieser Kraft. Die wichtigsten Flächen (Primärknoten) entstehen senkrecht zu den Hauptattraktionskräften der Partikel.

Es zeigt sich nun beim Ätzen der Kugel, daß diese Richtungen größter Partikelattraktion dem Lösungsmittel den stärksten Widerstand leisten und als Ecken am Lösungskörper hervortreten. Die Ebenen der Maximalpartikelattraktionen, die Hauptzonenebenen, erscheinen am Lösungskörper als hervortretende Kanten.

Im Widerspruch scheint damit die Tatsache zu stehen, daß sich auf den Hauptflächen und in den Hauptzonen zuerst Einbohrung in Gestalt der Ätzgrübchen zeigen. V. GOLDSCHMIDT²⁾ nimmt nun an, daß dieselben Kräfte im Kristall, die die Partikel

¹⁾ Vgl. V. GOLDSCHMIDT: Index der Kristallformen, 1886, I. 6.

²⁾ V. GOLDSCHMIDT: Zeitschr. Krist. 1904. 38. 6.

orientieren und aus der gesättigten Lösung beim Wachsen attrahieren, auch die angreifenden Partikel des Lösungsmittels orientieren und anziehen, so daß anfangs in den Richtungen der größten Attraktion auch der stärkste Angriff der lösenden Partikel stattfindet.

Wir erhalten beim Alaun zuerst Ätzgrübchen auf der Kugel in den Orten der p-Flächen; sie erstrecken sich, in der Zone pp verlaufend, von p nach p über d. Ebenso, aber bedeutend schwächer, treten Grübchen im Ort der c-Flächen auf, die sich in den Zonen pc erstrecken.

Der Lösungsstrom trifft senkrecht auf diese Primärknoten p und c auf. Die Ebenen durch die Primärknoten pp und cp sind die Ebenen stärkster Attraktion, die Ebenen des Angriffsstromes; in ihnen liegen die Ätzgrübchenreihen. Das Abfließen des Stromes geschieht senkrecht dazu in den Zwischenrichtungen. Durch diesen abfließenden Strom wird die Oberfläche der Kugel im Verlaufe der Lösung so verändert, daß in den Ebenen der Hauptattraktionsströme (Hauptzonen) Grate hervortreten, die die Kanten der Lösungskörper bilden. Mit dem Steilerwerden der Böschung dieser Zonengrate findet der Abfluß immer rascher und intensiver statt, so daß die Grübchen bald verschwinden und die Kugel in das Stadium des reinen Lösungskörpers übergeht. Wie schon erwähnt, zeigt die geätzte Alaunkugel als wichtigsten Primärknoten die p-Fläche und als hervortretendste Zone die pp-Zone. Von untergeordneter Bedeutung ist die Zone pc, die nur schwach erscheint und bald von der wichtigsten Zone pp verdrängt wird; diese bildet schließlich die Kanten des Endkörpers der Lösung.

Es ist dieselbe Zone, die auch beim Wachstum aus der Kugel als Zone der stärksten Flächendifferenzierung hervortritt.

Es gibt also die geätzte Kugel ein Maß für die Rangordnung der Flächen und Zonen am Kristall, die aus dem Projektionsbild der Gesamtformen dieser schwach differenzierten Kristallart schwer herausgelesen werden kann. Gleichzeitig gibt sie uns wichtige Aufschlüsse über die Verteilung der kristallbauenden Kräfte im Alaun und erlaubt Schlüsse über den inneren Bau und Verteilung der Partikelattraktionen im Kristall.

III. Teil.

Vergleich der Lösungsgebilde am Kali-Alaun und Diamant.

Eine der Hauptaufgaben vorliegender Untersuchung war die experimentelle Prüfung, ob die von FERSMANN und GOLDSCHMIDT am Diamant als Produkt der Lösung erklärten Gebilde ihr Analogon bei den Lösungsgebilden des Alauns finden.

Trotz der Zugehörigkeit der beiden Kristallarten zu verschiedenen Hemiedrien des regulären Systems ergaben die Versuche bald eine auffallende Ähnlichkeit, wie denn auch der Habitus beider Kristallarten ähnlich ist: die Hemiedrie ist eben bei Diamant und Kali-Alaun so schwach, daß trotz der qualitativen Verschiedenheit der Hemiedrien in der Verteilung der Attraktionskräfte enge Verwandtschaft besteht.

In der Tat haben nun die Versuche am Alaun in allen wesentlichen Punkten die genetischen Deutungen am Diamant bestätigt. Nur für die Grübchen auf den Oktaederflächen dürften die von FERSMANN und GOLDSCHMIDT gegebenen Erklärungen eine Modifikation erfahren. Dieser Punkt bedarf einer besonderen Besprechung.

Es soll nun zunächst die weitgehende Analogie der Erscheinungen bei beiden Kristallarten dargelegt werden, und zwar soll jeweils ein bestimmtes charakteristisches Stadium im Verlaufe der Ätzung des Alauns herausgegriffen und mit den entsprechenden Gebilden des Diamants nach Oberfläche und Reflex verglichen werden.

Der oktaedrische Typus.¹⁾

Fig. 6, Taf. XIII, zeigt einen Alaunkristall im ersten Stadium der Ätzung. Die p-Flächen haben sich mit den früher beschriebenen scharfen dreiseitigen Ätzgrübchen bedeckt; die Kanten des Kristalls erscheinen noch in ihrer ursprünglichen Schärfe.

¹⁾ Wir können beim Diamant im wesentlichen einen oktaedrischen und einen kubischen Typus unterscheiden. Es war ein glücklicher Umstand, daß auch beim Alaun diese beiden Ausbildungsweisen auftreten, so daß die Analogie der Erscheinungen beim geätzten Alaun und Diamant für beide Typen gesondert verfolgt werden konnten.

Der entsprechende Diamantkristall (FERSMANN und GOLDSCHMIDT: „Der Diamant“, Taf. 5, Fig. 34) zeigt ganz analoge Erscheinungen, scharfe Kanten und dreiseitige scharfe Grübchen auf den Oktaederflächen. Er wird von FERSMANN und GOLDSCHMIDT als reines Wachstumsgebilde erklärt.

Die Beobachtung am Alaun scheint dieser Ansicht zu widersprechen; es müssen weitere Beobachtungen, besonders künstliche Ätzungen am Diamant, diesen Widerspruch lösen.

Das Reflexbild ist bei beiden Kristallarten gleich; es ist charakterisiert durch gerade Reflexzüge von Oktaeder zu Oktaeder, die genau in der Zonenlinie pp verlaufen (Fig. 1, Taf. XV).

Es treten also auch bei der Lösung geradlinige, genau in den Zonen verlaufende Reflexzüge auf, so daß die Geradlinigkeit der Reflexe allein nicht als entscheidend für das Wachstum betrachtet werden kann. Es komplizieren sich dadurch die Verhältnisse bedeutend und gestalten die Unterscheidung von Wachstums- und Lösungsgebilden äußerst schwierig bei natürlichen Kristallen.

Ein vorgeschrittenes Stadium bei der Lösung des Alauns ist charakterisiert durch das Auftreten von Lösungsflächen, die die Kanten des Oktaeders abstumpfen. Es treten hierbei an Stelle der ursprünglichen Oktaederkante je zwei gekrümmte Lösungsflächen, die gegen die Spitzen der p -Flächen gekrümmte Kombinationskanten bilden (Fig. 7, Taf. XIII).¹⁾ Sie sind zuerst sehr schmal, verbreitern sich aber mit fortschreitender Lösung.

Es tritt hier in den Gebilden der Oberfläche wie in den Reflexen eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Diamant hervor. In beiden Kristallarten werden die geraden Lichtzüge (Taf. XV, Fig. 2) in den Zonen pp beiderseits durch gekrümmte verbreiterte, lichtschwache Reflexe flankiert, die ihren Ursprung den gekrümmten Lösungsflächen verdanken (FERSMANN und GOLDSCHMIDT: „Der Diamant“, Taf. 9, Fig. 60; Taf. 4, Fig. 32).

Haben die Lösungsflächen des Alauns eine bestimmte Größe erreicht, so bildet sich in der Zone pp , parallel einer kurzen

¹⁾ Es wurden in dieser Zeichnung sowie in den folgenden die Ätzgrübchen auf den Oktaederflächen weggelassen, da sie nichts Neues zeigen und das Hauptgewicht auf den Vergleich der aus dem Oktaeder entstehenden Lösungsformen gelegt ist.

Diagonale einer Rhombendodekaederfläche eine gekrümmte scharfe Kante, die jede der Lösungsflächen in zwei Teile teilt (Taf. XIII, Fig. 8 u. 9; Taf. XV, Fig. 3 u. 4). Die geraden Lichtzüge in den pp-Zonen werden schwächer und kürzer, die breiten gekrümmten Lichtreflexe der Lösungsflächen werden vorherrschend. Oberflächen- und Reflexbild zeigen in beiden Kristallarten wieder im wesentlichen das gleiche Bild (FERSMANN und GOLDSCHMIDT: „Der Diamant“, Taf. 9, Fig. 61; Taf. 8, Fig. 54; Taf. 9, Fig. 64).

Schließlich verschwindet die ursprüngliche Oktaederfläche vollständig, an ihre Stelle sind sechs konvex gekrümmte Flächen getreten, die in der Mitte der ursprünglichen Oktaederfläche eine Spitze bilden. Wir erhalten einen gekrümmten 48-Flächner (Fig. 10, Taf. XIII); der Kristall ist in das Stadium des reinen Lösungskörpers getreten.

Ähnliche am Diamant beobachtete Gestalten sind in der Literatur oft beschrieben und abgebildet. Es dürften also diese gerundeten Diamant-48-Flächner als Lösungskörper aus dem Diamantoktaeder zu betrachten sein (FERSMANN und GOLDSCHMIDT: „Der Diamant“, Taf. 12, Fig. 81, 83, 86; ROSE-SADEBECK: Abh. Berl. Akad. 1876, Taf. 1, Fig. 2 u. 8; Haüy. Min. 1823, Taf. 120, Fig. 345).

Mit dem letzten Ätzgrübchen auf der p-Fläche verschwinden die geraden Zonenreflexe; an ihre Stelle treten dunkle Räume, die von den verbreiterten gekrümmten Lösungsflächenreflexen umsäumt sind (Taf. XV, Fig. 5).

Der kubische Typus.¹⁾

Für die Lösungsversuche am kubischen Alaun wurden Würfel verwandt, die nach dem in der Anmerkung beschriebenen Verfahren hergestellt waren.

¹⁾ Die für diese Versuche verwandten kubischen Alaune wurden nach einer von A. POHLIS in den „Berichten der chem. Ges.“, 1880, pag. 303, gegebenen Vorschrift hergestellt.

Man setzt zu einer gesättigten Alaunlösung solange Soda hinzu, bis auch nach gründlichem Schütteln ein bleibender Niederschlag entsteht; dann setzt man nochmals die Hälfte der verwandten konzentrierten Alaunlösung zu. Zunächst kristallisieren fast reine Oktaeder aus. Bei ruhigem langsamen Weiterkristallisieren treten die Würfelflächen immer mehr hervor, wobei oft das Dodekaeder ebenfalls stark hervortritt. Allmählich aber wird der Würfel allein herrschende Form. Es gelingt so, völlig klare Würfel von Alaun zu erzeugen, während die aus ammoniakalischer Lösung stets trüb und flockig auskristallisieren.

Anfänglich entstanden beim Lösen die für die Würfelfläche charakteristischen vierseitigen undeutlich begrenzten Ätzgrübchen; doch gelang es mir nie, sie in der scharfen Form zu erzeugen, wie sie der Diamant darbietet. Es läßt diese Tatsache wohl den Schluß zu, daß die c-Knoten beim Alaun in ihrer Bedeutung als Primärknoten hinter denen des Diamants zurückstehen. Dies geht auch aus dem Vergleich des Gesamtbildes der Flächen und der Reflexzüge beim Diamant und Alaun hervor.

Bei fortgesetzter Lösung verschwinden die ursprünglichen Würfelflächen; die Gestalt des Endkörpers gleicht einem flachen, gekrümmten Pyramidenwürfel, wie er auch am Diamant oft beobachtet wird.

In beiden Kristallarten werden die Kanten der Endkörper sowohl bei der Lösung aus dem Oktaeder als auch bei Lösung aus dem Würfel durch die Zonengrade pp (vorwiegend) und pc (zurücktretend) gebildet. Die Gestalt der Lösungskörper ist bei beiden Kristallarten abhängig von der Form der Ausgangskörper.

Ergebnisse des Vergleichs der Erscheinungen am Alaun und Diamant.

1. Die künstlich erzeugten Lösungserscheinungen am Alaun zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den Oberflächengebilden am Diamant sowohl in der Form als im Reflex, so daß für genetische Deutungen von dem einen auf den anderen geschlossen werden kann.

2. Die Versuche am Alaun bilden einen Analogiebeweis für die Lösungsnatur der eigentümlichen Oberflächengebilde am Diamant.

3. Die dreiseitigen Vertiefungen auf der Oktaederfläche des Diamants wären nach den Erfahrungen am Alaun nicht als Wachstumsgebilde, sondern als Lösungserscheinungen zu betrachten.

4. Die scharfen Lichtzüge genau in den Zonen erlauben für sich allein nicht mit Sicherheit zu bestimmen, ob Wachstums- oder Lösungsgebilde vorliegen.

5. Die Zonen pp und in zweiter Linie die Zonen pc sind bei Alaun und Diamant auf Grund der Lösungs-

erscheinungen und des Gesamtbildes der Formen als die wichtigsten Zonen zu erkennen.

6. Die oft abgebildeten und beschriebenen gerundeten 48-Flächner des Diamants sind als Endkörper der Lösung aus dem Oktaeder zu betrachten.

Zusammenfassung der Ergebnisse vorliegender Arbeit.

Bei den Alaunkristallen zeigen sich Lösungsakzessorien (Grübchen, Hügel, Kuppen) vorwiegend auf den Hauptflächen der Formentwicklung (Primärknoten). Diese Beobachtung ließ sich bei allen bisher in dieser Richtung untersuchten Kristallarten (Calcit, Topas, Zinkblende, Diamant) machen. Der Alaun bestätigt somit die Allgemeinheit dieser Erscheinung.

Unter den Hauptflächen des Alauns zeigt sich eine Rangordnung insofern, als die Lösungsakzessorien auf p am leichtesten und schärfsten sich bilden, auf c in der Regel besser als auf d. Es ist zu prüfen, ob sich auch bei anderen Kristallarten eine Rangordnung auf Grund dieser Erscheinung gewinnen läßt.

Die Reflexe der Ätzgrübchen auf den Hauptflächen spannen sich in den Hauptzonen der natürlichen Formenentwicklung. Beim Alaun wird durch diese Erscheinung die Zone (pd) als wichtigste Zone gekennzeichnet; ihr zunächst steht die Zone (pc).

Die Ätzgrübchen verändern mit fortschreitender Lösung Gestalt und Reflex. Der Verlauf dieser Veränderung läßt trotz der verschiedenen Form der Grübchen auf den einzelnen Flächen eine Gemeinsamkeit erkennen.

Mit fortschreitender Lösung entstehen an den Oktaederkanten gekrümmte Lösungsflächen, die sich bei weiterer Lösung verbreitern. Gleichzeitig bildet sich in den Zonen pd ein hervortretender Grat aus, so daß der Endkörper der Lösung aus dem Oktaeder die Form eines gekrümmten 48-Flächners zeigt.

Die Reflexe der Lösungsfläche verlaufen gekrümmt zu beiden Seiten der Zonenlinie (pd) und lassen zwischen sich einen lichtleeren Raum, der der Kante in der Zone pd entspricht.

Die Einzelreflexe sämtlicher Flächen in ihren verschiedenen Stadien der Lösung ordnen sich harmonisch in ein Gesamtreflexbild ein, das ein Bild der Verteilung der Hauptattrak-

tionsrichtungen (Primärknoten) und der Ebenen der stärksten Partikelattraktionen (Hauptzonenebenen) der Kristallart liefert.

Die pentagonale Hemiedrie ist beim Kalialaun schwach. Mit Hilfe künstlich angeschliffener Flächen der Position $\pm 0\frac{1}{2}$ läßt sich die Hemiedrie deutlich nachweisen; die Ätzung gestattet eine Unterscheidung der $\pm$ Formen.

Der Cäsiumalaun erwies sich bei der Ätzung stark hemiedrisch; die Ätzung gestattet solche Schlüsse, auf die Stärke der Hemiedrie eine Kristallart.

In der isomorphen Reihe der Alaune ist die Stärke der Hemiedrie bei verschiedenen Gliedern der Reihe verschieden.

Die von GOLDSCHMIDT und WRIGHT am Calcit beobachteten Gesetzmäßigkeiten bei der Kugelätzung haben sich bei der geätzten Alaunkugel wiederholt und bestätigt.

Die Zonen pd und pc treten als Kanten am Lösungskörper hervor. Sie zeigen ebenso wie das Gesamtreflexbild den Verlauf der Hauptzonen. Die Ecken des Lösungskörpers im Ort der p -Flächen entsprechen den Hauptknoten des Alaunkristalls. Das Reflexbild der geätzten Kugel stimmt im wesentlichen mit dem Gesamtreflexbild der geätzten Einzelflächen überein.

Oberflächen- und Reflexbild des geätzten Alauns in den verschiedenen Stadien der Ätzung erlauben einen Vergleich mit dem Diamant und bilden einen Analogiebeweis für die Lösungsnatur der Oberflächengebilde am Diamantkristall.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im mineralogischen Laboratorium von Prof. Dr. V. GOLDSCHMIDT in Heidelberg auf seine Anregung ausgeführt. Ich möchte meinem verehrten Lehrer an dieser Stelle für das wohlwollende Interesse und die bereitwillige Unterstützung, die er mir bei diesen Studien zuteil werden ließ, herzlich danken; ebenso gebührt auch Herrn Prof. Dr. L. MILCH in Greifswald, der mich bei der Ausarbeitung freundlichst unterstützte, mein wärmster Dank.

Heidelberg, September 1912.

Erklärung der Tafeln.

Tafel XIII.

Fig 1—5. Oktaederoberfläche des Kalialauns in den verschiedenen Stadien der Lösung.

Fig. 6—10. Veränderung der Gestalt des Oktaeders von Kalialaun im Verlauf der Ätzung.

Fig. 11 u. 12. Lösungskörper aus der Kugel.

Tafel XIV.

Fig. 1—5. Reflexzüge der geätzten Oktaederfläche, hervorgebracht durch die Lösungsakzessorien in den verschiedenen Stadien der Ätzung.

Fig 6. Reflex der geätzten Oktaederfläche des Cäsiumalauns.

Fig. 7. Reflex der Ätzgrübchen der Pentagondodekaederfläche des Kaliumalauns.

Fig. 8. Reflex der Ätzgrübchen der Pentagondodekaederfläche des Cäsiumalauns.

Tafel XV.

Fig. 1—5. Reflexbild des geätzten Alaunoktaeders in verschiedenen Stadien.

Fig. 6. Gesamtreflexbild des Cäsiumalauns.

Tafel XVI.

Fig. 1. Gesamtreflexbild des Kalialauns.

Fig. 2. Reflexzüge der Ätzgrübchen auf den Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederflächen des Kalialauns.

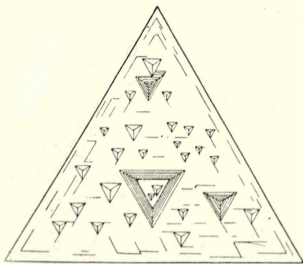


Fig. 1

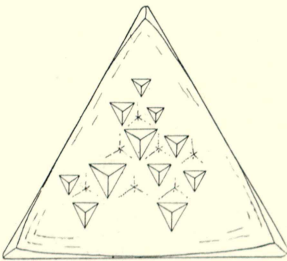


Fig. 2

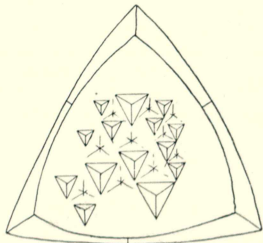


Fig. 3

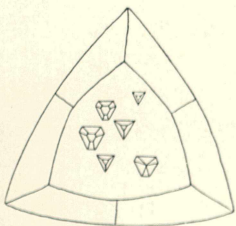


Fig. 4

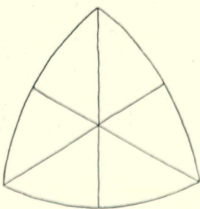


Fig. 5

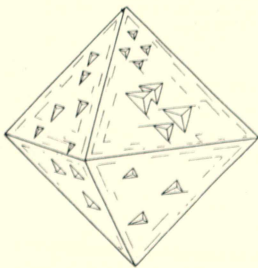


Fig. 6

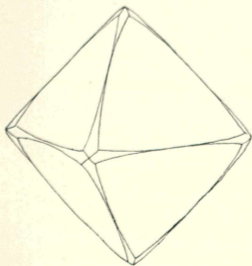


Fig. 7

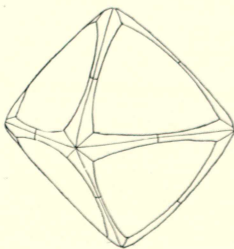


Fig. 8

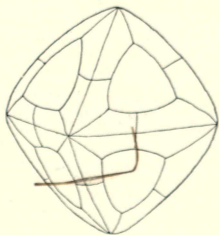


Fig. 9

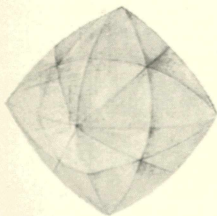


Fig. 10

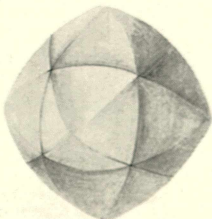


Fig. 11

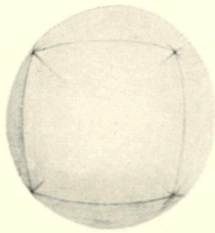
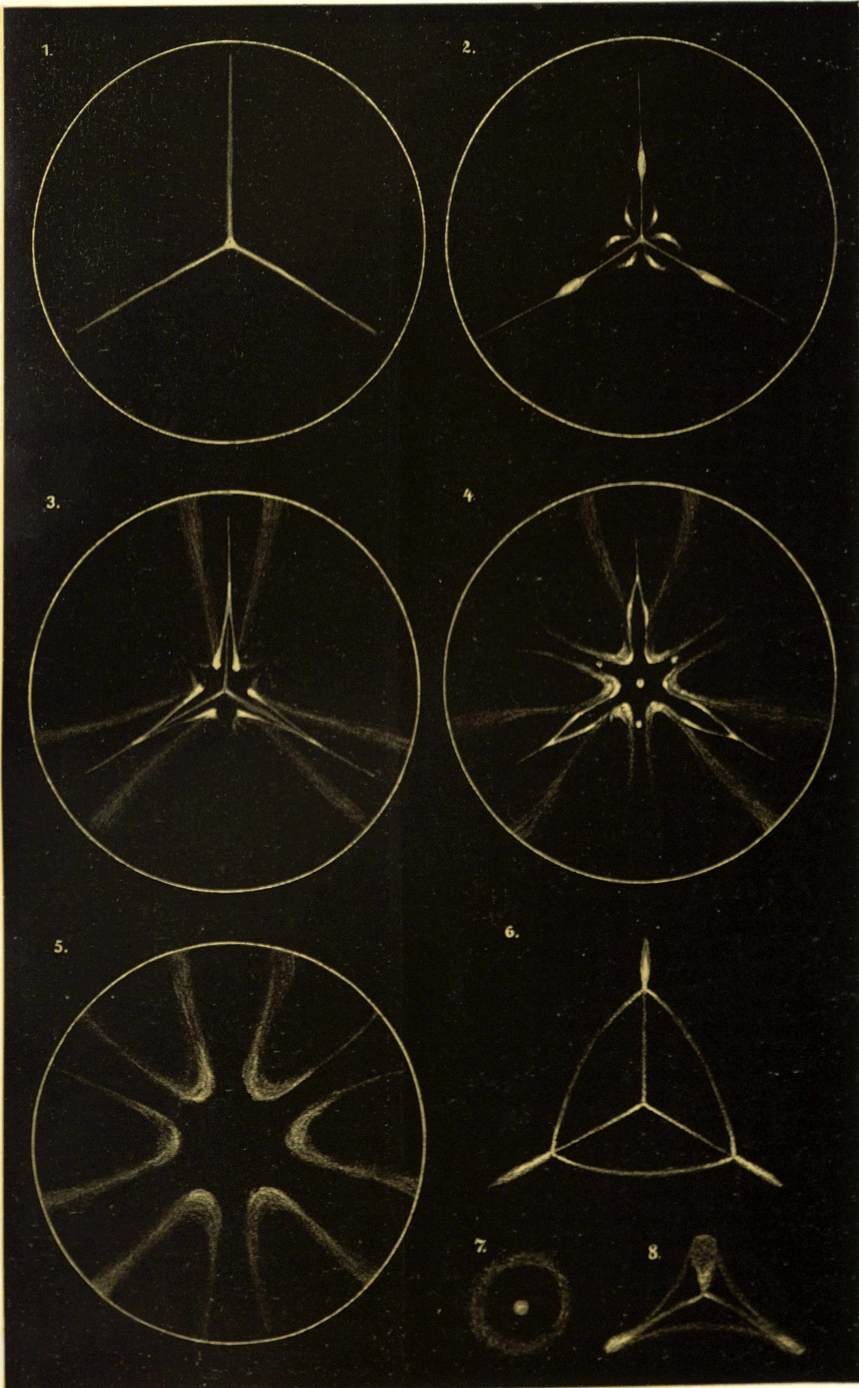
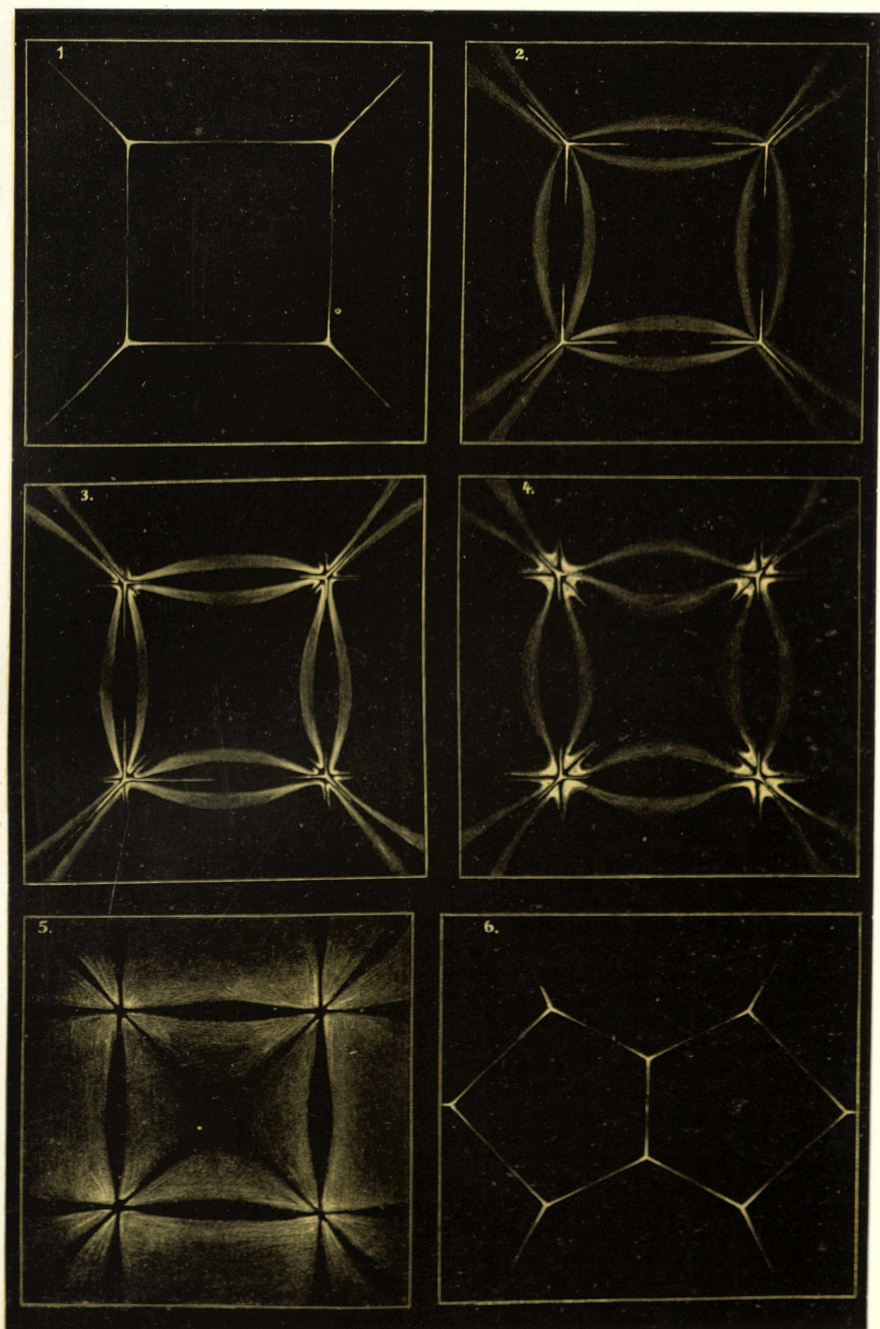


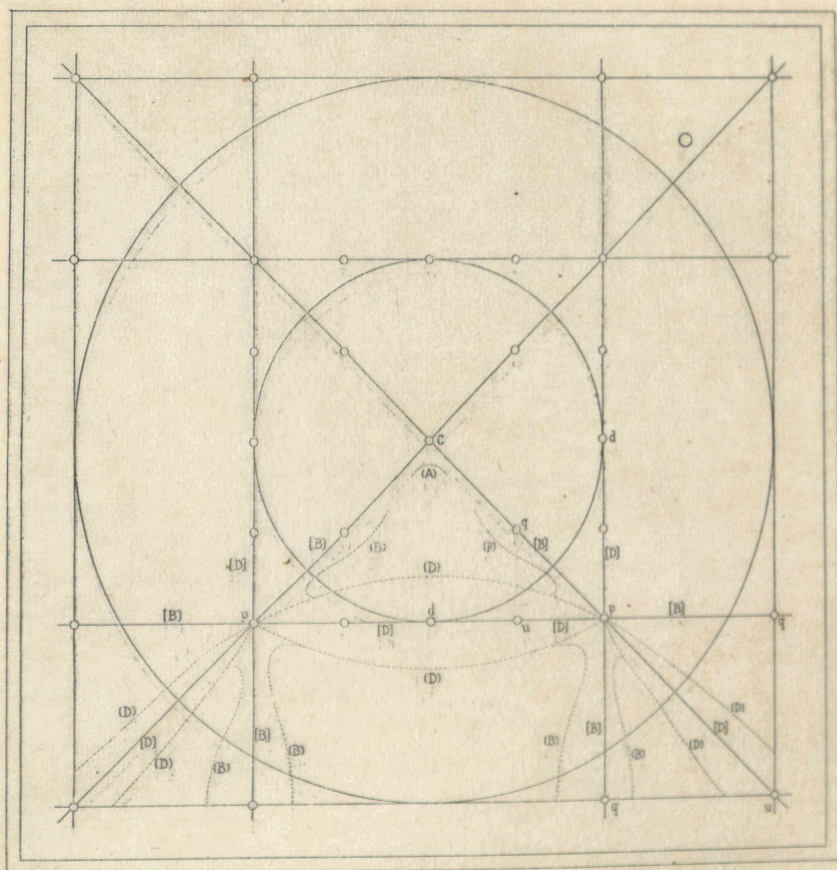
Fig. 12

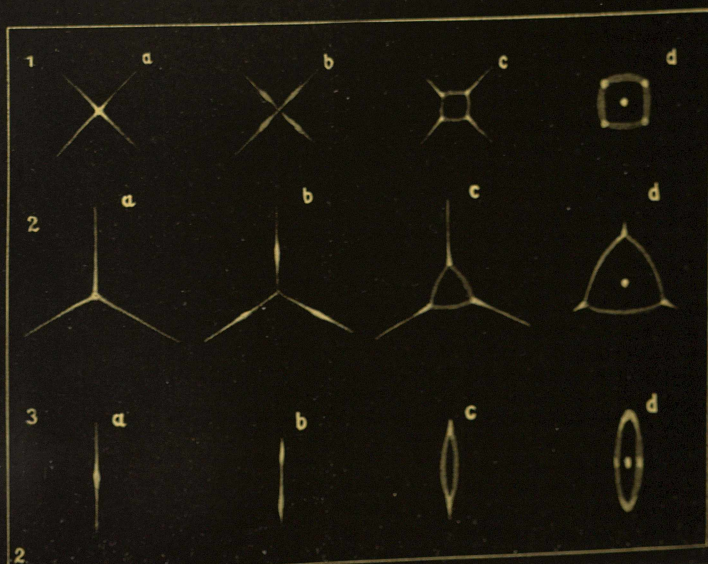
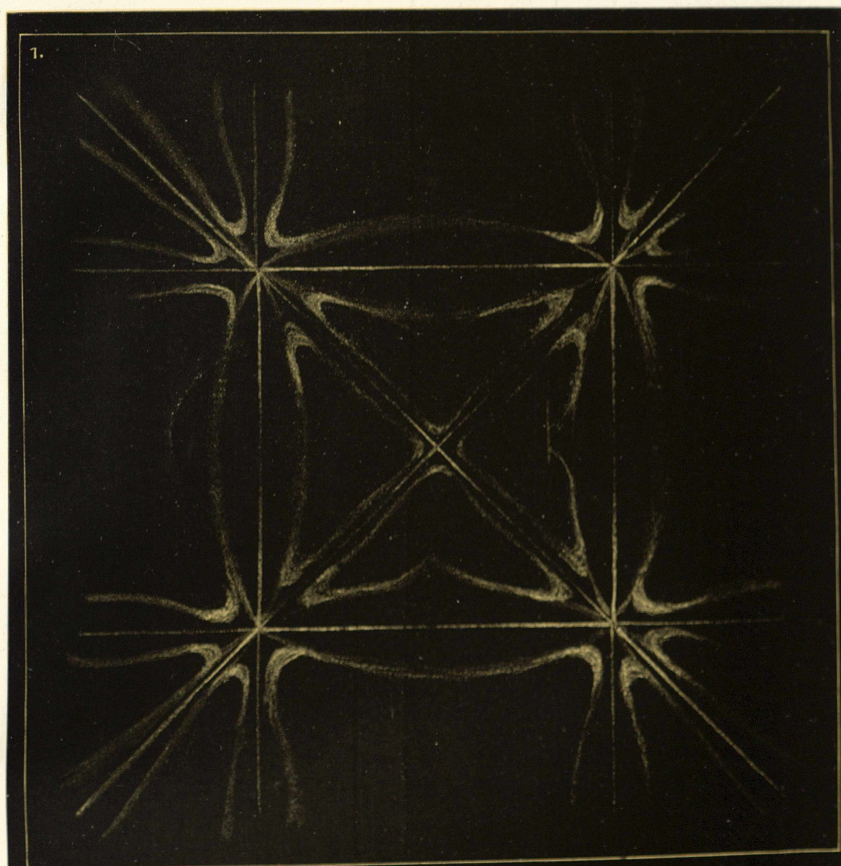




Bauhans del.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.





ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des Naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg](#)

Jahr/Year: 1912-1914

Band/Volume: [12](#)

Autor(en)/Author(s): Bauhans Hans

Artikel/Article: [Ätz- und Lösungsversuche am Alaun 319-354](#)