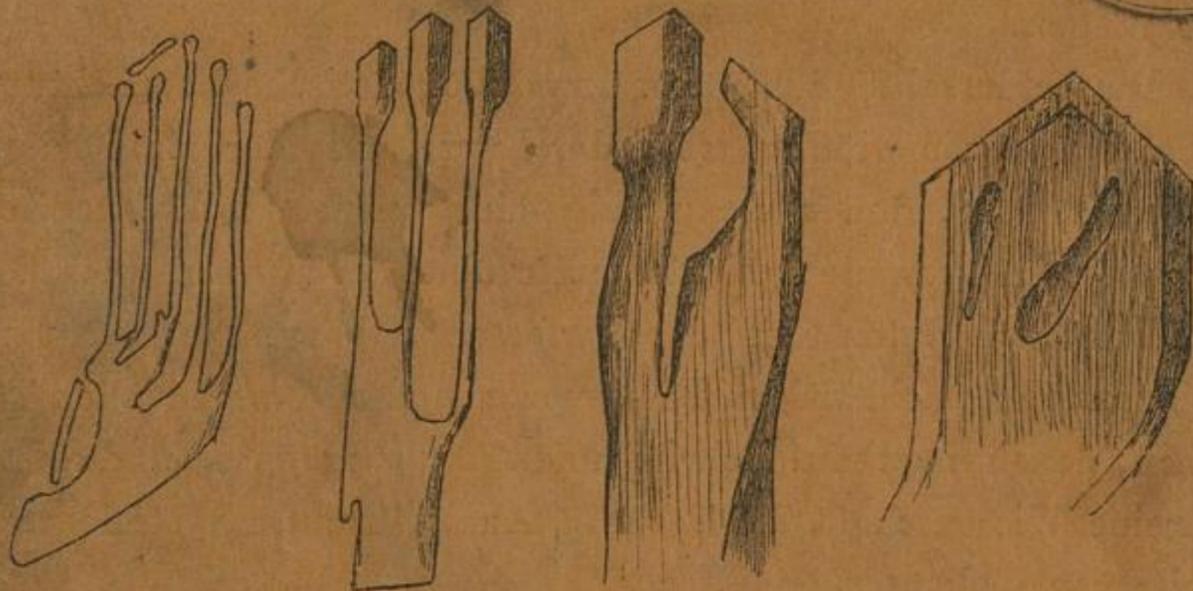


BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DER
UNORGANISCHEN
SCHMELZVERBINDUNGEN.

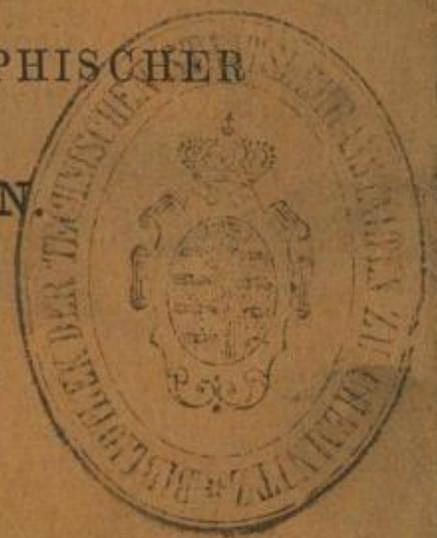
EINE
REIHE CHEMISCH-KRYSTALLOGRAPHISCHER
UNTERSUCHUNGEN.

VON
DR. OTTO SCHOTT.



MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1881.



~~No. 1574.~~

Q.^l
573.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

U N O R G A N I S C H E N

SCHMELZVERBINDUNGEN.



Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

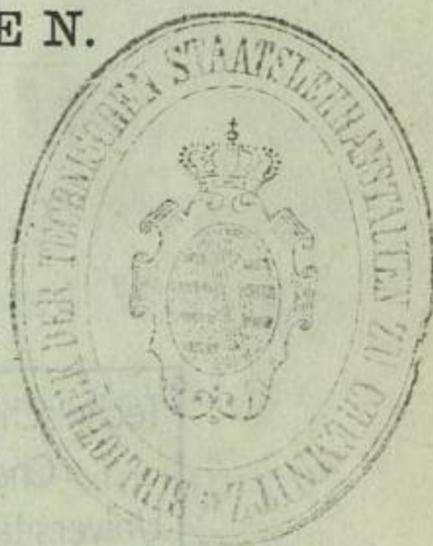
P a p i e r
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.



BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DER
U N O R G A N I S C H E N
SCHMELZVERBINDUNGEN.

EINE
REIHE CHEMISCH-KRYSTALLOGRAPHISCHER
U N T E R S U C H U N G E N .

VON
DR. OTTO SCHOTT.



MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1880.

RECHT AN DER UNIVERSITÄT

GEORG A. S. O. H. N.

SCHMELZVEHRBUNDEN

RECHT AN DER UNIVERSITÄT

Alle Rechte vorbehalten.

Technische Universität
Chemnitz
Universitätsbibliothek

WA

D 513

VORWORT.

Die nachfolgenden Blätter, welche über einige der einfachsten chemischen Beziehungen der bekannteren Verbindungen der unorganischen Chemie im Schmelzfluss berichten, liefern von Neuem den Beweis, dass der unorganische Theil der chemischen Wissenschaft des Erforschenswerthen noch sehr viel und Wichtiges in sich birgt. Es würde deshalb dem Verfasser eine grosse Genugthuung sein, wenn seine Untersuchungen dazu angethan wären, auch Anderen das Feld der Schmelzchemie interessant und bearbeitenswerth erscheinen zu lassen, und wenn es über kurz oder lang erreicht würde, dieses Gebiet in eben solcher Vollständigkeit zu beherrschen, wie es bei der Chemie auf wässerigem Wege der Fall ist.

Die Berücksichtigung der sich ergebenden kristallographischen Thatsachen und besonders das Ca-

pitel über die Verfolgung von Krystallisationsvorgängen im feurigen Fluss unter dem Mikroskop dürften die Schrift auch für den Mineralogen und Krystallographen von Werth erscheinen lassen.

Witten i. W., am 3. September 1880.

Dr. O. Schott.

I N H A L T.

- | | Seite |
|---|-------|
| I. Einleitung. — Bemerkungen über die Behandlung des Stoffes | 7 |
| II. Geschmolzenes Natriumchlorid als Grundmasse in seinem Verhalten zu anderen feuerbeständigen Verbindungen. | |

Chloride und Fluoride. — Chlorcalcium und Chlorbarium. — Bleichlorid; Form, in welcher es auskrystallisirt. — Silberchlorid. — Calciumfluorid; reguläre Octaëder als Krystallform; embryonale Wachstumsformen; Umsetzungen einer kochsalzigen Lösung von Fluorcalcium mit Natriumcarbonat. — Bemerkung über eine für die chemische Zeichensprache in diesem Buche versuchte Neuerung.

Metalloxyde zu Kochsalz. — Bleioxyd; Umsetzung von Bleichlorid und Natriumoxyd.

Beständige wasserfreie Sulfate. — Schwefelsaures Calcium; seine Löslichkeit und Krystallisation zu unfertigen Formen; drei Lagerungsarten der Longuliten; Umsetzung des Calciumsulfats mit Natriumcarbonat im Kochsalzfluss. — Schwefelsaures Barium; dessen Löslichkeit; Ausscheidung in rhombischen Krystallen; Nichtumsetzung mit Soda. — Schwefelsaures Strontium; Löslichkeit; rhombische Krystalle; Umsetzung mit Soda. — Bleisulfat; starke Löslichkeit. — Reduction der Sulfate. — Unlöslichkeit des natürlichen schwefelsauren Bariums (Schwerspath) in Kochsalz.

Verhalten der feuerbeständigen Carbonate. — Unlöslichkeit des Calciumcarbonats. — Löslichkeit von Bariumcarbonat. — Rhombische Krystallform desselben. — Wechselersetzung zwischen Bariumcarbonat und Calciumsulfat. — Löslichkeit von Calciumcarbonat mit anderen

- Verbindungen zusammen im Kochsalzfluss. — Reduction von Bariumcarbonat durch Kohle. — Strontiumcarbonat; Uebereinstimmung seiner Krystallform mit den beiden vorigen Carbonaten; Umsetzung durch Natriumcarbonat.
- Calciumphosphat zu Kochsalz. — Geringe Löslichkeit. — Fällung im Fluss. — Krystallitische Formen des hexagonalen Systems 38
- III. Geschmolzenes Calciumchlorid als Grundmasse.
 Calciumfluorid; Dimorphismus desselben.
 Verhalten der Oxyde zu Calciumchlorid. — Natriumoxyd. — Calciumoxyd. — Bariumoxyd.
 Sulfate zu Calciumchlorid. — Natriumsulfat; Calciumsulfat; Krystallisation in rhombischen Tafeln. — Schwefelsaures Barium; Umsetzung; Bleisulfat.
 Verhalten der Carbonate. — Natriumcarbonat. — Calciumcarbonat; Löslichkeit desselben; rhombische Krystalle und ihre Wachsthumskörper. — Bariumcarbonat; Umsetzung desselben. — Strontiumcarbonat; Umsetzung. — Amorphe Erstarrung einer Schmelzmasse aus dem Chlorid, Carbonat und Oxyd des Calciums. — Phosphorsaures Calcium; seine Ausscheidungskrystalle 52
- IV. Bariumchlorid als Grundmasse.
 Calciumfluorid; regulär-octaëdrische Krystalle.
 Oxyde zu Bariumchlorid.
 Sulfate zu Bariumchlorid. — Natriumsulfat; Umsetzung. — Bariumsulfat; Löslichkeit desselben.
 Carbonate zu Bariumchlorid. — Calciumcarbonat. — Bariumcarbonat; Löslichkeit desselben.
 Bleisulfat, gelöst in Bleichloridgrundmasse 58
- V. Natriumsulfat als Grundmasse.
 Kohlensaures Calcium. — Kohlensaures Barium. — Umsetzung desselben zu Soda und Bariumsulfat; Prüfung dieser Reaction im hessischen Tiegel in grösserer Quantität. — Schwefelsaures Kalium zu Bariumcarbonat; Umsetzung. — Strontiumcarbonat löslich ohne Umsetzung. — Betrachtungen über obige Vorgänge. — Neues Verfahren der Soda- und Potaschefabrikation. — Phosphorsaures Calcium 67
- VI. Natriumcarbonat als Grundmasse.
 Calciumcarbonat, löslich; rhomboëdrische Krystallform desselben; Dimorphismus des Calciumcarbonats im feurigen Fluss. — Bariumcarbonat, löslich; rhombische Form. — Strontiumcarbonat, löslich 72
- VII. Die Nitrate als Schmelzgrundmasse.
 Natriumchlorid; — Krystallisation in Würfeln. — Calciumchlorid; — dessen Umsetzung. — Fällung von Calciumcarbonat durch Soda in Rhomboëdern. — Fällung von schwefel-

saurem Barium durch Natriumsulfat. — Fällung von Bariumcarbonat durch Soda. — Fällung von Bariumoxyd. Bleichlorid.	
Die Nitrate der alkalischen Erden, als Grundmasse. — Calciumnitrat; Lösung des Calciumoxyds im Nitrat; Calciumoxynitrat; Amorphe Erstarrung einer solchen Schmelze; Ausscheidung von Calciumoxyd durch fortgesetzte Erhitzung. — Calciumcarbonat, löslich; Ausscheidung in Rhomboëdern; Wachstumsformen	82
Salpetersaures Barium. — Kohlensaures Barium, löslich und Abscheidung in rhombischen Krystallen	84
Ueber die Verfolgung von Mikrokrystallisationsvorgängen im feurigen Fluss.	
Einführende Bemerkungen. — Beschreibung eines mikroskopischen Apparates. — Herstellung des Objectfläschchens. — Benutzung des Apparates	91
Strontium- und Bariumnitrat in Kaliumnitrat gelöst. — Krystallisation in regulären Octaëdern. — Abhängigkeit der Krystallformen von der Schnelligkeit der Erkaltung. — Aufbau der Octaëder an einem Axen- und Stielgerippe. — Entstehung kleiner scharfer Octaëder. — Blättchenartige Gestalten in verdünnten Lösungen des Nitrats	98
Verhalten regulär krystallisirender Chloride in Nitratlösungen. — Natriumchlorid. — Würfeltypus. — Entwicklung des Axenkreuzes mit senkrechten Stielchen. — Octaëdrisches Wachsthum. — Trigonal-Octaëdrisches Wachsthum. — Kaliumchlorid. — Ammoniumchlorid. — Silberchlorid gelöst in Silbernitrat	105
Chromsaures Kalium und schwefelsaures Kalium gelöst in Kaliumnitrat; Kaliumchromat. — Rhomhische Krystallisation in Prismen mit alleinigem Wachsen nach der Längsrichtung. — Anwachsung von Stielchen und Krystallen an eine Mittelrippe.	
Schwefelsaures Kalium. — Wenig vollkommene Krystallisation	110
Rückblick	118



EINLEITUNG.

Der Zweck nachfolgender Abhandlungen ist es, zur Feststellung der Gesetze beizutragen, welchen die anorganischen Verbindungen unterworfen sind, wenn zwei oder mehrere derselben im feurigen Fluss aufeinanderwirken. Bis heute lehnen sich die meisten auf diesem Gebiete vorhandenen Forschungen nur an bestimmte praktische Fragen aus der chemischen Technologie, Mineralogie, Geologie und Metallurgie an. So verfolgen z. B. die Untersuchungen, welche über die Reactionen zwischen geschmolzenem schwefelsaurem Natrium, kohlsaurem Calcium und Kohle ausgeführt worden sind, das Ziel, uns über die Vorgänge des Leblanc'schen Sodaprocesses Aufklärung zu verschaffen. Die zahlreichen fruchtbringenden Arbeiten, welche über die schmelzbaren Silicatverbindungen vorhanden sind, dienen entweder der Lösung technischer Fragen, wie sie über die Chemie des Glases und die Schlackenflüsse der Metallurgie vorliegen, oder aber um Aufschlüsse über manche räthselhaften Thatsachen der Geologie und Mineralogie zu verschaffen.

Ein allgemeines, planmässiges, die ganze anorganische Natur umfassendes Studium der Schmelzerscheinungen ist noch nicht versucht worden; es fehlt uns daher auf diesem Gebiete Vieles, ehe wir dazu gelangt sein werden, mit Sicherheit auf Grund fester Gesetze die Reactionen bestimmen zu können, wie dies in wässerigen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Wenn dieser Theil unserer chemischen Wissen-

schaft, den man im Gegensatz zur Chemie auf wässerig-flüssigem Wege (Hydrochemie) mit dem Namen Pyrochemie belegen könnte, verhältnissmässig wenig ausgebaut worden und nicht in dem Maasse den übrigen von ihr abhängigen naturwissenschaftlichen Disciplinen dienstbar gewesen ist, wie es wohl wünschenswerth wäre, so ist die Ursache wohl allein in der geringen Exactheit der Arbeitsmethoden, der Schwierigkeit, ja theilweisen Unmöglichkeit der Temperaturbestimmungen bei höheren Graden und den Hindernissen, welche sich scharfen und sicheren Beobachtungen entgegenstellen, zu finden. Es bedarf wohl kaum noch näherer Motivirung, wenn der Verfasser es trotzdem unternommen hat, aus dem unorganischen Theile der Chemie eine Anzahl der wichtigsten schmelzbaren Verbindungen herauszugreifen, um ihr Verhalten unter sich und zu schwer- und unschmelzbaren anderen zu prüfen. Bei diesem Unternehmen soll es sich vorzüglich darum handeln, festzustellen, ob vom Schmelzfluss des einen Körpers andere zu klaren Flüssigkeiten aufgenommen werden — sich lösen ¹⁾, ob und welche Umsetzungen hierbei vor sich gehen; es soll von dem löslichen Theile die feste Form, in welcher er sich aus der flüssigen Grundmasse bei der Erstarrung in Krystallen ausscheidet ²⁾ möglichst bestimmt werden

¹⁾ Grossen Werth würde es gehabt haben, für die Reihe der im feurigen Fluss löslichen Körper auch die Quantitäten zu fixiren, in welchen sie von ihren Lösungsmitteln bei bestimmten Temperaturen aufgenommen werden, allein erwägt man, dass solche Temperaturermittelungen nur in grösseren in Gluth befindlichen Räumen möglich und mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft sind, dass ohne sie die Zahlen über die Lösecapacitäten fast illusorisch sind, so wird man es begreiflich finden, wenn Abstand davon genommen worden ist, diesen Verhältnissen in den nachfolgenden Blättern zahlenmässig Rechnung zu tragen.

²⁾ Auf diesen wichtigen Theil hat der Verfasser im Laufe seiner Arbeit mehr Gewicht gelegt, als er es anfänglich beabsichtigte; denn einestheils wäre es schade darum gewesen, wenn die ohne grosse Mühe sich ergebende Fülle von interessanten Thatsachen unerwähnt geblieben wäre, andernteils sah sich der Verfasser veranlasst, auf die Morphologie der sich isolirenden Verbindungen mehr Werth zu legen, als dies sonst in chemischen Abhandlungen zu geschehen pflegt.

und zugleich soll es nicht unversucht bleiben, die Gesetze zu erforschen, nach welchen die Reactionen erfolgen, und ebenso sollen die aus allen Resultaten sich ableitenden etwaigen Anwendungen beleuchtet werden.

Wesentliche Berücksichtigung haben zunächst gefunden die Chloride, Fluoride, Oxyde, Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate der Metalle, Natrium, Kalium, Calcium, Barium, Strontium, Blei, Silber. Selbstverständlich kann es sich auch nur um solche Verbindungen handeln, die feuerbeständig sind und die nicht allzuleicht durch die Verbrennungsgase der Heizmittel und das Gefäßmaterial modificirt werden.

Vorläufig hat der Verfasser es noch unterlassen, die Silicate, Borate, Arseniate, Arsenite, Chromate, Sulfide etc. in den Kreis seiner Betrachtungen zu ziehen; theils weil die hierher gehörigen Verbindungen schon eingehendere Behandlung erfahren haben, theils aber auch deshalb, weil das Unternehmen zu weit angelegt worden wäre, um in angemessener Zeit zu Ende geführt werden zu können.

Für die erste Reihe von Versuchen das Natriumchlorid als Schmelzmittel zu Grunde legend, wurde dieses nach einander mit den übrigen feuerbeständigen Chloriden, Oxyden, Sulfaten, Carbonaten etc. zusammengebracht und in der oben angedeuteten Weise das Ergebniss studirt; dann wurde an Stelle dieses Chlorides dasjenige des Calciums, Bariums, Bleies gesetzt und so fort die schmelzbaren Salze mit den übrigen unschmelzbaren geprüft. Begreiflicherweise konnte hierbei nicht jede Möglichkeit erschöpft werden, sondern man hat aus der Reihe der Salze nur die besonders wichtigen und Erfolg versprechenden Körper herausgreifen können.

Das schnellste und einfachste Verfahren zwei in Fluss übergehende Körper bei hoher Temperatur auf einander wirken zu lassen besteht darin, sie am Oehre des Platindrahtes in die Flamme zu bringen; man erhält dann, wenn die Gase der Flamme und das glühende Platin nicht störend eingreifen, schöne und reine Reactionen, welche sich gut im durchfallenden Licht

und der linsenförmig sich darbietenden Substanz, beobachten lassen. Die geringe Menge des aufzuwendenden Prüfungsmaterials und die schwer zu erreichende Ruhe bei der Abkühlung gestatten in vielen Fällen nicht, gute und definirbare Erstarungsformen unter Benutzung des Mikroskops für die sich in Krystallen isolirenden Körper zu erhalten, trotzdem hohe Temperaturen zur Verfügung stehen. Handelt es sich daher um gute Krystallformen und um Verarbeitung solcher Quantitäten, dass eine nachherige chemische Prüfung der erhaltenen Producte noch möglich ist, so leisten kleine Porzellan- oder Platintiegel, von denen besonders die ersteren durch ihre kieselig-thonige Beschaffenheit secundäre Processe bei einzelnen Verbindungen veranlassen können, gute Dienste. Die äusseren Vorgänge der Schmelzung lassen sich, selbst bei Anwendung des Gebläses, ohne Schwierigkeiten verfolgen und die Erhärtungsdauer kann bei einiger Aufmerksamkeit beträchtlich verlangsamt werden. Für Erreichung höherer Hitzgrade ist es erforderlich kleinere Porzellantiegel zu benutzen, da der Verlust an Wärme durch Strahlung, selbst bei Anwendung eines den Tiegel umgebenden Thon-schornsteins, beträchtlicher ist, als man sich gewöhnlich vorzustellen pflegt. Für die Verschmelzung grösserer Mengen von Substanzen bei hohen Temperaturen bediente sich der Verfasser hessischer Tiegel im Koksofen. In der Beobachtung des Schmelzflusses ist man hier, wegen der Entfernung des Auges vom Tiegel, sehr behindert, deshalb muss man sich von Zeit zu Zeit durch ausgehobene Proben am Eisendraht vom Zustande des Tiegelinhalts zu unterrichten suchen. Die poröse Beschaffenheit des Thonmaterials und der Mangel jeder Glasur vermitteln unter Umständen leicht geringe Verunreinigungen des Inhalts.

Alle drei Schmelzmethoden wurden vielfach nebeneinander bei ganz denselben Körpern angewandt, und zwar die erstere vorprüfend, die zweite zur Erlangung gut ausgebildeter Krystalle und Vornahme chemisch-analytischer Untersuchungen und die letztere im Falle man grössere Mengen von Substanz unter Verhältnissen prüfen wollte, welche sich den bei Ausführung im Grossen vorhandenen, möglichst nähern sollten, oder

auch, wenn vom chemischen Einfluss der Tiegelsubstanz keine nachtheiligen Folgen zu erwarten waren.

Bevor der Verfasser in die Materie selbst eintritt, sei es ihm zur Charakteristik der nachfolgenden Untersuchungen gestattet hervorzuheben, dass die vorhandene Literatur für eine systematische Behandlung wenig Anknüpfungspunkte bot. Erst später, wenn der Stoff scharf abgegränzt worden ist, wird es zweckmässig sein, die hierhergehörigen Arbeiten als werthvolle Beiträge dem Ganzen anzureihen. Im Uebrigen sei noch darauf hingewiesen, dass die Fremdartigkeit des betretenen Gebietes die Behandlungsweise des Stoffes erst zu schaffen erforderte. Sollte daher die Eleganz der Methoden, für welche immerhin eine gewisse Originalität in Anspruch genommen werden muss, noch zu wünschen übrig lassen, so möge dies entschuldigt werden. Gleichzeitig möge man berücksichtigen, dass bei Abfassung dieser Abhandlungen auch der Gedanke leitend gewesen ist, bei den Fachgenossen das Interesse für die Chemie der Schmelzverbindungen zu erhöhen. Um diesen Zweck zu erreichen und um für ein erfolgreiches Weiterarbeiten zu wirken, hat der Verfasser richtiger zu handeln geglaubt, wenn er seine Aufgabe dahin präcisirte, mehr allgemein und vorprüfend unter Ansammlung vieler Thatsachen einen grösseren Theil des zur Verfügung stehenden Materials in Arbeit zu nehmen, als eine eingehende monographische Behandlung einzelner Theile zu verfolgen.

Wenn neben dem chemischen und krystallographischen Theile in dieser Abhandlung die Krystallogenesie einiger hier in Frage kommenden Körper eingehendere Berücksichtigung erfahren hat, so liegt dies darin, dass auf feurig-flüssigem Wege nicht nur die Herstellung vollkommener und ausgezeichneter Krystalle aus den entsprechenden Lösemitteln gelingt, sondern auch noch nebenher, bedingt durch gewisse physikalische Eigenschaften geschmolzener Körper, in den verschiedensten Graden des Aufbaues stehen gebliebene Krystallembrionen zur Entwicklung gelangen. Die in den mikroskopischen Präparaten sich darbietenden, zahlreichen, sehr beachtenswerthen Er-

scheinungen durften daher, wenn man der Entstehungs- und Entwicklungsweise der resultirenden Krystalle einigen Werth beilegen wollte, nicht unbeachtet bleiben. Aus eben denselben Gründen wird man es begreiflich finden, wenn ein grösseres Anhangskapitel ausschliesslich diesen Dingen gewidmet worden ist.

Bei allen über die Entstehung der Krystalle geführten Auseinandersetzungen ist es das Bestreben gewesen, sich Speculationen, zu welchen Untersuchungen der vorbezeichneten Art allzuleicht verleiten, fern zu halten; auf diesem Gebiete ist es an der Hand recht vielseitig angesammelter Thatsachen erst möglich, mit mehr Aussicht auf Richtigkeit als bisher der Lösung des schwierigen Problems, nach welchen Gesetzen die Gruppierung der unorganischen Materie zu regelmässigen polyedrigen Gestalten erfolgt, nahe zu treten.

Geschmolzenes Natriumchlorid als Grundmasse in seinem Verhalten zu anderen feuerbeständigen Verbindungen.

Verhalten der Chloride und Fluoride.

Das Natriumchlorid bildet im feurigen Fluss für zahlreiche Salze ein ausgezeichnetes Lösemittel, ohne jedoch, wie dies im Gegensatz zu vielen der später zu behandelnden als flüssige Grundmasse dienenden Körper zu constatiren sein wird, zu wechselweisen Umsetzungen geneigt zu sein.

Chlorcalcium und Chlorbarium. Wenig Interesse bot das Verhalten dieser beiden Salze; man begnügte sich damit, zu constatiren, dass sie, in wasserfreiem Zustande angewandt, mit Kochsalz sich in jedem Verhältniss zu einem wasserklaren Fluss vereinigen lassen, und dass die Erstarrung bei wesentlich niedrigerer Temperatur erfolgt, als dem Mittel aus den Schmelzpunkten entsprechen würde.

Bleichlorid in trockenem, präcipitirtem Zustande zu geschmolzenem, im Porzellantiegel auf dem Gebläse befindlichem Kochsalz gesetzt, wurde leicht und schnell unter Entwicklung eines weissen Rauches zu einer beweglichen Flüssigkeit gelöst. Nach allmählicher Erkaltung, zunächst bei verminderter Gebläsehitze, später unter Anwendung einer häufig kleiner gestellten Gasflamme, bestand der Tiegelinhalt aus einem schweren, weissen Kuchen, den man zur Entfernung des Natriumchlorids mit einer kaltgesättigten Lösung von Bleichlorid in Wasser behandelte. Hierbei hielt man während des Auslaugens eine möglichst

gleichmässige Temperatur an, um einerseits durch Abkühlung nicht Gelegenheit zu Neukrystallisationen zu geben, andererseits zu verhüten, dass bei steigender Temperatur des Lösungsmittels die vorhandenen Bleichloridkrystalle verletzt werden. Der nun zurückbleibende Rest hing noch lose zusammen und wurde zur Herstellung mehrerer Präparate benutzt, indem man kleine Portionen desselben mit einem Tropfen Wasser auf den Objectträger brachte und durch einen gelinden Druck des Deckplättchens zertheilte. Unter dem Mikroskop bemerkte man reichliche Krystallbildungen, die aber durch eine solche Unzahl kleiner und selbst undefinirbarer anderer Individuen umhüllt waren, dass ihre Erkennung unmöglich wurde; man führte daher eine neue Schmelzung aus und liess die Erkaltung nur soweit vorschreiten, dass noch ein Theil des Tiegelinhalts flüssig war. In der Erwartung, dass die Anlagerung der kleinen Umhüllungskörperchen erst im letzten Augenblicke der Erkaltung vor sich gehen müsse, goss man den letzten flüssigen Rest aus. Man konnte dann in neuangefertigten Präparaten, neben vielen den früheren ähnlichen undeutlichen Krystallen, scharf und gut ausgewachsene Individuen erkennen, wie sie die Figuren 1 bis 4 in entschieden rhombischem Charakter darstellen.

Die Gestalten der Figuren 1 und 2 sind aus Combinationen von $P, \infty \check{P} \infty, \infty P, \check{P} \infty$ zusammengesetzt. Auch Fig. 4 bewegt sich in diesen Formen, nur wird durch das Fehlen der oberen

Fig. 1.

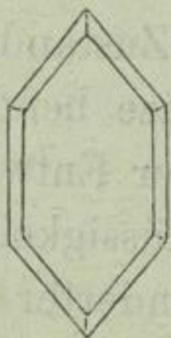


Fig. 2.

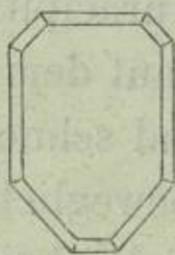


Fig. 3.



Fig. 4.



Hälfte des Doma ein Hemimorphismus hervorgerufen. Ueberhaupt scheint Bleichlorid Neigung zu einseitiger Ausbildungsweise und Vergrösserung und Verkleinerung entsprechender

Flächenpaare zu haben, so fanden sich häufig unsymmetrische Gestalten, an denen je zwei, sich gegenüberliegende Flächenpaare von P, in dem Maasse verkürzt waren, dass man sie kaum noch zu erkennen vermochte. In Fig. 3 ist ein Exemplar zur Abbildung gelangt, an welchem die entsprechenden Flächenpaare überhaupt nicht vorhanden waren.

Wie zu erwarten stand, zeigten alle durchsichtigen Bleichloridkrystalle im polarisirten Licht deutliche Farbenerscheinungen.

Silberchlorid: In ganz gleicher Weise wie vorher behandelte man getrocknetes Silberchlorid; auch dieses löste sich mit grösster Leichtigkeit im Kochsalzfluss in beträchtlicher Quantität auf. Die Erstarrung ergab indessen nicht wie sonst eine charakteristisch-krystallinische, sondern ohne bemerkbare Regelmässigkeit festwerdende, nur gewissermassen halbkrySTALLINISCHE, hornartige Masse, welche bei Zusatz von Wasser jene milchige Farbe und formlose Gestalt annahm, wie sie gefälltes Silberchlorid zeigt. Es scheint hiernach, als wenn die Erhärtung der beiden in Frage stehenden Körper nicht in der gewöhnlichen Weise vor sich ginge und nach der Höhe der Schmelztemperatur der eine, eingebettet in dem erst später fest werdenden anderen, zur Isolirung gelangte, sondern es dürfte, veranlasst durch eine gewisse Verwandtschaftlichkeit der beiden Chloride, im Zusammenhang mit ihrem Isomorphismus eine gleichzeitige Erstarrung mit der Grundmasse erfolgen. Beständigkeit hat eine solche vermuthete Vereinigung auf alle Fälle nicht, denn sonst würde der alleinige Zutritt von Wasser nicht genügen, ihre Trennung wieder hervorzurufen.

Calciumfluorid. Auf dem Gebläse brachte man im Porzellantiegel wieder Kochsalz zum Schmelzen und fügte ihm in kleinen Portionen nach und nach Flussspath zu. Das Pulver löste sich anfangs mit Leichtigkeit auf, konnte aber später, bei grösserem Zusatz auch bei erhöhter Temperatur, nicht mehr vollständig wieder zum Verschwinden gebracht werden. Durch Mässigung der Wirkung des Gebläses liess man den Tiegel langsam abkühlen, behandelte darauf den zerkleinerten Inhalt,

10 Wachsthumskörper des Calciumfluorid.

der eine graue Farbe angenommen hatte, mit Wasser, wusch gut aus und fertigte aus dem sich ergebenden zarten Pulver einige Präparate, indem man auf dem Objectträger eine geringe Menge desselben mit einem Tropfen Wasser versah und einem Deckplättchen bedeckte. Unter dem Mikroskop fanden sich sehr schöne bemerkenswerthe Krystalle neben embryonalen Entwicklungsformen vor, für welche letztere der Verfasser, da sie einen werthvollen Einblick in die Krystallentwickelungsweise gestatten, so viel Interesse in Anspruch nehmen zu können glaubt, um sie dem Leser kurz vorzuführen. Am meisten in die Augen springend war das Octaëder, welches in so tadelloser Ausbildung vorhanden war, dass es grosse Aehnlichkeit mit den bekannten, idealen, aus Glas geschliffenen Krystallmodellen hatte. Neben diesen bemerkte man zahllose andere, im Wachsthum begriffene Körper, von denen in Fig. 5 bis 10 besonders schöne und gleichmässige Exemplare ausgewählt worden sind. Sie stellen nach einander die verschiedenen Entwicklungsstadien vor, die das Octaëder durchzumachen hat, ehe es zu seiner Vollkommenheit gelangt. Die Bilder 5, 6 und 8 sind

Fig. 5.

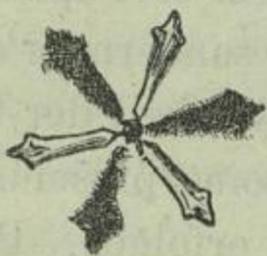


Fig. 6.

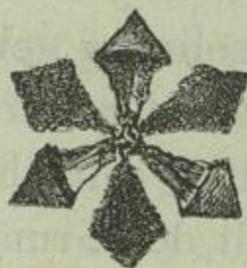


Fig. 7.

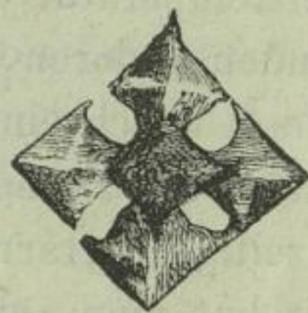


Fig. 8.

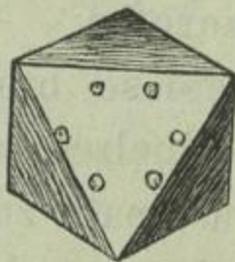


Fig. 9.

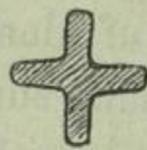
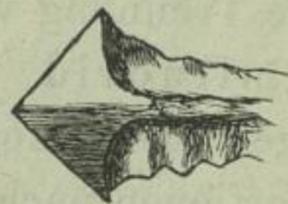


Fig. 10.



aufgenommen worden, wie sich die Formen im Präparat dem Auge darstellen, die Dreiecksfläche des fertigen oder im Werden begriffenen Krystalls auf der Ebene des Objectträgers liegend. Fig. 5 stellt fiederartige Stielchen dar, welche im

Centrum einen kleinen scheinbar octaëdrischen Körper als Anlagerungspunkt enthalten, und von welchem aus die übrigen Theilchen sich rechtwinklig nach Art des regulären Axenkreuzes anordnen. Durch entsprechende Drehung an der Mikrometerschraube des Mikroskops gelingt es leicht, durch die Verschiebung des Focalabstandes sich von der Lage der Einzelarme des Kreuzes im Bilde zu überzeugen und die erste flüchtige Anschauung zu beseitigen, als liege ein Körper mit Tendenz zur Krystallisation im hexagonalen System vor. In vereinzelt Fällen waren noch jüngere Formen als die in Fig. 5 gezeichnete vorhanden, die aus einem ganz kleinen Octaëder bestanden, von dessen Ecken aus kaum sichtbare äusserst subtile axonale Stielchen entsandt wurden. Wahrscheinlich war die grosse Zerbrechlichkeit derselben Ursache, dass sie nur selten und nicht immer mit Sicherheit zu erkennen waren.

Das Wachsthum der achsenständigen Fiedern findet nun weiter in der Weise statt, dass, wie schon Fig. 5 andeutet, in der Nähe des äusseren Endes Verdickungen auftreten, welche zunächst unregelmässig, bei weiterer Anlagerung von Substanz nach Aussen ebene Linien und Begrenzungsflächen annehmen, ganz so, wie die Ecke eines Octaëders es erfordert und wie Fig. 6 es deutlich macht.

Nach Innen dagegen formiren sich die Stiele so, dass ihr Querschnitt in der Richtung der vier benachbarten Halbaxen die Form eines Kreuzes annimmt, und zwar erfolgt die Anlagerung der neuen Krystallelemente zumeist nach Aussen, wodurch die Form des Kreuzes nach dem Mittelpunkt des Krystalles zu sich verjüngt. Fig. 9 und 10 stellen in vergrössertem Maassstabe diese Theilchen vor.

Die Hauptanziehungspunkte für die erstarrende Krystallsubstanz liegen daher zunächst in den krystallographischen Axen und hier am vorzüglichsten in Ebenen, welche, durch die benachbarten Axen hindurchgehend, den kreuzförmigen Querschnitt verursachen. Dann sind die Eckpunkte, wo die späteren Begrenzungsflächen zusammenstossen, besonders bevorzugt; erst wenn alle diese Richtungen ausgebaut worden sind, beginnt die

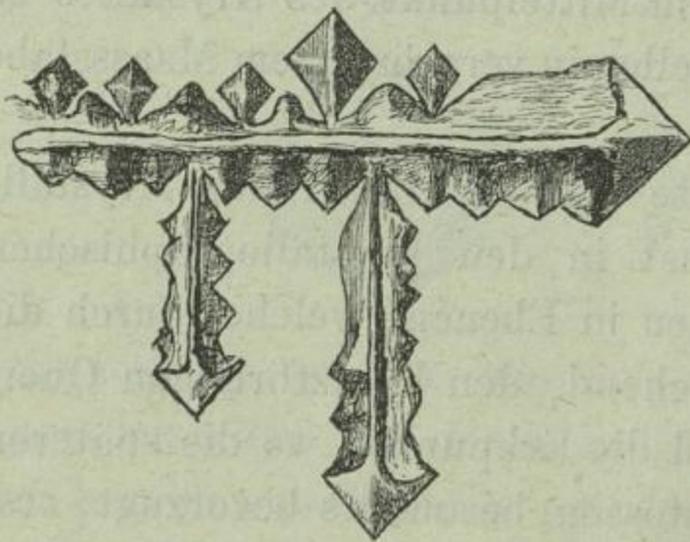
12 Kugelige Einschlüsse in Calciumfluoridkrystallen.

Vollfüllung des Octaäders, wie sie Fig. 7 veranschaulicht. Die Lage des in dieser Figur abgebildeten Körpers ist verschieden von den vorigen dadurch, dass eine Axe des werdenden Krystalls mit derjenigen des Mikroskops zusammenfällt, wodurch das Gesamtbild ein von dem vorigen etwas verändertes wird. Unter dem Mikroskop würde es nicht möglich sein, die verschiedenen Theile gleichzeitig zu sehen, wegen der höheren Lage der Obertheile; um aber ein übersichtliches Bild zu geben, sind die aus der Drehung der Mikrometerschraube hervorgehenden Verschiedenheiten des Anblicks in der Figur in die Ebene des Papiers verlegt worden.

Das Bestreben des in der Entstehung begriffenen Krystalls, nicht allein in der Richtung der Axen, sondern auch der Kanten und der äusseren Begrenzungsflächen sich schneller auszubauen als an den von diesen eingeschlossenen Innentheilen ruft kleine, kugelige, wasserklare und regelmässig vertheilte Einschlüsse hervor, wie sie in Fig. 8, das Octaëder auf einer Dreiecksfläche aufliegend, dargestellt sind. Diese wohl zweifellos aus eingeschlossener, kochsalziger Grundmasse bestehenden Fremdkörper fanden sich nicht allein in missgebildeten und unvollkommen entwickelten, sondern auch mit wenigen Ausnahmen in den fehlerlosesten Exemplaren.

Neben den beschriebenen regelmässigen Erstarrungsformen, die sämtlich nur auf eine geringe Grösse des Octaäders hinweisen, liessen sich noch zahlreiche andere Wachsthumskörper

Fig. 11.



finden, in der Art der Fig. 11, welche in solchen Dimensionen angelegt waren, dass weit grössere Individuen hätten resultiren müssen, wenn überhaupt die Verhältnisse derartige gewesen wären, dass eine völlige Ausbildung hätte erfolgen können. (S. Fig. 11).

Ein erneuerter Versuch in grösseren Quantitäten und

bei höherer Temperatur im hessischen Tiegel den Flussspath zu lösen, lieferte nach allmählicher Abkühlung kein wesentlich anderes Resultat als vorher; nur enthielt die Schmelzmasse auf der Oberfläche braunrothe Flitterchen (anscheinend von krystallisirtem Eisenoxyd) und war bei krystallinischer Beschaffenheit gelblich gefärbt. Nach Behandlung mit Wasser zeigte das Pulver unter dem Mikroskop, infolge der ruhigeren Erkaltung, mit grösster Vollkommenheit in ziemlich grossen Exemplaren entwickelte Octaëder, doch keine der übrigen unfertigen jüngeren Formen; nur fehlen auch hier die regelmässig vertheilten kugelförmigen Kochsalzeinschlüsse nicht.

Seltsam muss es übrigens genannt werden, dass der in der Natur fast nur in Würfelform sich findende Flussspath bei keinem der hier beobachteten Exemplare nicht einmal eine Combination dieser Art zeigte, sondern nur im Octaëder, nach welchem bekanntlich die Spaltung erfolgt, vorhanden war¹⁾.

Das vom Auslaugen mit Wasser erübrigende Krystallmehl entwickelte gut ausgewaschen und auf einer Glasplatte mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, ein scharf riechendes, die Oberfläche des Glases schnell angreifendes Gas, welches über den Charakter der im Schmelzfluss ausgeschiedenen Verbindung (Fluorcalcium) keinen Zweifel lässt.

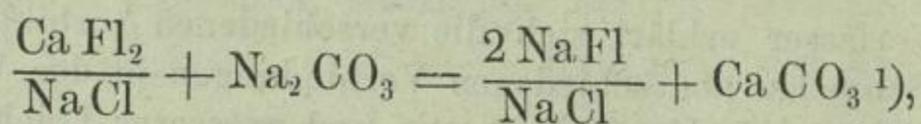
Es ist nun noch von Interesse, festzustellen, ob die feurigflüssige Lösung von Fluorcalcium in Kochsalz in ähnlicher

¹⁾ Der Verfasser erklärt sich die verschiedenen Ausbildungsformen der in der Schmelze abgeschiedenen Verbindungen in der Weise, dass sich zuerst bei noch hoher Temperatur und grösserer Leichtbeweglichkeit des Kochsalzes die Individuen leichter und mit weniger Hindernissen formiren können als später, wenn bei weiter vorgeschrittener verhältnissmässig schneller Erkaltung die sich anlagernden Molecüle nicht Zeit genug finden, die wenigen anfangs vorhandenen Krystallisationsmittelpunkte aufzusuchen und zur Vergrösserung und Vervollkommnung derselben beizutragen; vielmehr gruppiren sich die vielen neu ansammelnden Anwachselemente zu zahlreichen neuen Individuen. Je grösser hiernach die Schnelligkeit der Erkaltung ist, desto zahlreichere Krystallembrionen werden sich entwickeln, aber schliesslich nicht mehr hinreichende Substanz vorfinden, um sich zu wohlgeformten Krystallen zu ergänzen.

14 Reaction einer Kochsalz-Calciumfluoridlösung etc.

Weise reactionsfähig ist, wie manche wässerige Lösungen. So wie z. B. Chlorcalcium im Wasser mit Natriumcarbonat sich umlagert, könnte auch möglicherweise Fluorcalcium im Kochsalzfluss mit demselben Carbonat in Reaction treten.

Um sich hierüber Aufklärung zu verschaffen, setzte man zu einem Fluss von 50 g Natriumchlorid und 20 g Fluorcalcium eine annähernd äquivalente Menge von 27 g Soda. Die Einwirkung derselben bestand in einer sofortigen Trübung der Masse und einer sich bald geltend machenden lebhaften Entwicklung von Kohlensäure. Der zu einer hellgrauen Masse erstarrende Tiegelinhalt wurde mit Wasser ausgelaugt und filtrirt. Der Rückstand zeigte unter dem Mikroskop wenig individualisirte, kleine rundliche und keilförmige Elemente, welche sich theilweise zu skeletartigen Formen zusammengelagert hatten; mit verdünnten Säuren brauste er auf, ohne sich jedoch vollkommen zu lösen. Uebersättigte man die saure Flüssigkeit mit Ammon, so schieden sich Flocken von Thonerde und Kieselsäure, aus der Tiegelwand herstammend, ab, und das Filtrat lieferte eine starke, weisse Fällung mit oxalsaurem Ammon. Als man das ursprüngliche Filtrat eindampfte und den resultirenden Krystallbrei auf eine Glastafel brachte, erblindete dieselbe bald und lieferte hierdurch den Nachweis vom Vorhandensein einer im Wasser löslichen Fluorverbindung, welche nur Fluornatrium sein konnte. Es geht also in der Lösung des Kochsalzes folgende Reaction vor sich:



¹⁾ Da in dieser Schrift feurig-flüssige Lösungsmittel verschiedener Art vorkommen, so ist es versucht worden, um diesen Verhältnissen auch in der chemischen Formel Ausdruck zu geben, in die Umsetzungsgleichungen auch die Lösemittel, in welchen die Reactionen vor sich gehen, dadurch einzuführen, dass man unter die Formel des gelösten Körpers, getrennt durch einen horizontalen Strich, diejenige des Lösungsmittels schreibt. Es geben so die von den Formeln ausgesprochenen Thatsachen ein richtigeres Bild der in Wirklichkeit stattfindenden Vorgänge, ohne dass hierbei die Klarheit und Uebersichtlichkeit irgendwie vermindert würde. Ist die Lösemasse erst das Product che-

Aufnahme der Lösemittel in die chemische Formel. 15

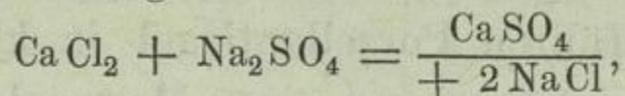
wobei ein Theil der Kohlensäure des Calciumcarbonats durch die Wärmewirkung verloren geht.

Weiter wurde Flussspath noch in reines geschmolzenes kohlen-saures Natrium für sich allein eingetragen; auch hier verursachte es eine lebhaftere Gasentwicklung. Das eingedampfte Filtrat des ausgelaugten Kuchens gab eine starke Fluorwasserstoffreaction; der Rückstand brauste stark mit Säuren auf, ohne aber irgend einen erkennbaren Angriff mit concentrirter Schwefelsäure auf die Oberfläche des Glases auszuüben. Der chemische Vorgang bleibt hiernach ganz der gleiche wie vorher und die Existenz einer Grundmasse, in welcher das Fluorcalcium vor Zusatz des Natriumcarbonats sich erst auflöse — wie dies der Verfasser als möglich vermuthet hatte — ist für den Erfolg der Reaction nicht nothwendig.

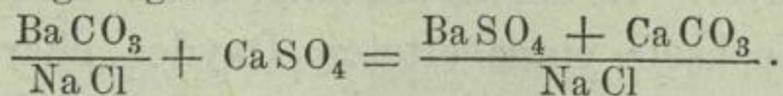
mischer Umsetzungen, wie dies häufiger vorkommen kann, so schreibt man die Formel ganz wie vorher, nur versieht man die lösende Grundmasse mit einem + Zeichen.

In der oben angeführten Gleichung tritt NaCl nicht in die Reaction ein; es steht daher auf beiden Seiten der Gleichung unter den entsprechenden gelösten Verbindungen.

Wir werden später folgende Reaction kennen lernen:

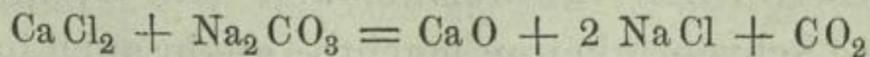


hier ist das Lösemittel (NaCl) für das CaSO_4 erst das Product der Umsetzung; es steht daher nur auf der rechten Seite der Gleichung und wird mit dem + Zeichen versehen. Hieraus geht noch hervor, wenn die unter dem Bruchstrich bezeichnete Lösesubstanz ohne Vorzeichen steht, es nicht im Aequivalentverhältniss vorhanden ist, sondern nur eine unbestimmte Lösequantität bezeichnet; im anderen Falle dagegen wird das Verhältniss der Mischungsgewichte zu den übrigen Verbindungen angezeigt.



Durch diese Formel wird angezeigt, dass beide Salze auf der rechten Seite in NaCl gelöst bleiben.

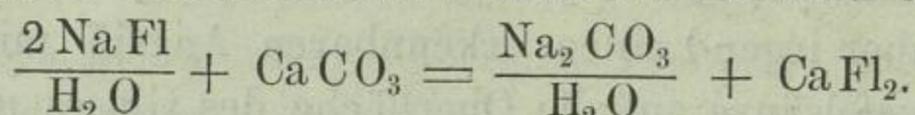
In der Formel:



tritt, wie aus der Stellung der chemischen Zeichen hervorgeht, keine Lösung in NaCl ein.

Es wird sich die empfohlene Schreibweise jedesmal da nützlich erweisen, wo man es mit wechselnden Löseflüssigkeiten zu thun hat.

Wir sehen in der vorhin dargelegten chemischen Umsetzung eine von denjenigen, welche im feurigen Fluss in umgekehrter Weise verläuft wie auf wässerigem Wege, denn nach Tessié du Motay's Verfahren der Sodagewinnung unter Benutzung der Fluoralkalien, dessen theoretische Grundlagen von Bothe studirt worden sind¹⁾, findet durch Kochen von Natriumfluorid und Kreide in Wasser die Reaction statt:



Verhalten der Metalloxyde zu Kochsalz.

Die bekannteren Metalloxyde werden mit Ausnahme von Natrium- und Kaliumhydroxyd und Bleioxyd vom Kochsalzfluss nicht gelöst, d. h. in solchen Mengen aufgenommen, dass dies in der Perle am Platindraht zu erkennen gewesen wäre. Die alkalischen Hydroxyde eignen sich wegen ihrer zerstörenden Wirkung auf die Tiegelwandung nicht zu entsprechenden Versuchen.

Bleioxyd. Trug man in einen mit geschmolzenem Kochsalz theilweise gefüllten Porzellantiegel in kleinen Portionen Bleioxyd ein, so genügte eine geringe Menge desselben zur Sättigung, wie man daraus erkannte, dass sich bald ein Ueberschuss des Oxydes am Boden des Tiegels in geschmolzenem Zustande ansammelte. Nach der Erkaltung hatte das Kochsalz eine gelbe Farbe angenommen und hinterliess, wenn man es mit Wasser behandelte, ein auch unter dem Mikroskop amorph scheinendes Pulver. In der Erwartung, durch directe Beobachtung des im Kochsalz eingebetteten Oxydes charakteristische Erstarrungsformen finden zu können, wurde von dem Kochsalzkuchen ein Dünnschliff angefertigt, dessen Herstellung, wegen der ausserordentlichen Zerbrechlichkeit und Spaltbarkeit des Objects grosse Schwierigkeiten machte; allein auch hier konnten

¹⁾ Hofmann, Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnds, S. 318.

nur gelbe, in der Grundmasse eingelagerte Kügelchen ohne irgend welche Gliederung erkannt werden. Möglicherweise liegt der Erstarrungspunkt des Bleioxydes niedriger als der des Kochsalzes, in welchem Falle kaum ein anderes Resultat als das beschriebene hätte erwartet werden können.

Um sich auch darüber Gewissheit zu verschaffen, ob sich im obigen Falle nicht etwa Bleichlorid und Natriumoxyd gebildet habe, eine Reaction, die auf nassem Wege bekanntlich unvollständig durch Aufeinanderwirken dieser beiden Substanzen stattfindet und schon zur technischen Erzeugung von Natriumoxyd vorgeschlagen worden ist, suchte der Verfasser festzustellen, ob etwa die umgekehrte Reaction in feurigem Fluss erfolge und fügte zu geschmolzenem Bleichlorid im Porzellantiegel in kleinen Quantitäten geschmolzenes Natriumhydroxyd. Zunächst begann eine lebhaftere Wasserdampfentwicklung und es schieden sich gelbe Flocken von Bleioxyd ab, welche sich bald wieder im überschüssigen Chlorid lösten. Mit diesem Zusatz wurde so lange fortgefahren, bis die Flocken nur noch mit Mühe wieder zum Verschwinden gebracht werden konnten. Den erkalteten weissen Kuchen behandelte man mit wenig Wasser; er reagirte aber nicht alkalisch, ein Beweis, dass kein Natriumoxyd vorhanden sein konnte, sondern Natriumchlorid neben Bleioxyd, welches mit dem überschüssigen Bleichlorid zu Bleioxychlorid sich verband, entstanden war. Es können demnach bei hoher Temperatur Bleichlorid und Natriumoxyd neben einander nicht existiren, sondern es geht eine Wechselersetzung vor sich.

Wasserfreie, beständige Sulfate.

Schwefelsaures Calcium. Werthvolle Thatsachen bietet das Verhalten des Kochsalzes zu den in der Hitze beständigen Schwefelsäuresalzen. Wird zu geschmolzenem, im Porzellantiegel auf dem Gebläse befindlichen Kochsalz auf wässerigem Wege dargestelltes schwefelsaures Calcium in kleinen Portionen gegeben, so löst es sich anfangs schnell und vollkom-

men klar; dann verlangsamt sich die Aufnahme augenscheinlich bis für die gegebene Temperatur die Sättigung erreicht ist und ein Theil des Salzes unverändert zurückbleibt. Steigert man nun die Gebläsehitze, so kann nicht allein der auf dem Boden des Tiegels liegende Rest zum Verschwinden gebracht werden, sondern es gelingt unter Umständen, dem Flusse noch neue Quantitäten einzuverleiben. Aus diesem Verhalten, welches in den zahlreichen späteren Versuchen und Schmelzerscheinungen Wiederholung findet, erhellt es, dass ebenso, wie allgemein in wässerigen Lösungen, auch in pyrochemischen Flüssigkeiten die Aufnahmefähigkeit für feste Körper — d. i. die Lösecapazität — mit der Temperatur steigt.

Lässt man den Tiegel ruhig erkalten und zertrümmert dann seinen Inhalt, so hat der Kuchen den Anschein, als wenn er mit feinen weissen Fäden netzartig durchzogen wäre; entfernt man durch Einlegen einiger Stückchen in Wasser das Kochsalz und betrachtet einige aus dem Rest angefertigte Präparate unter dem Mikroskop, so bemerkt man an am weitesten vorgeschrittenen, aus der Krystallisation resultirenden Producten sehr dünne farblose und mit wenigen Unebenheiten versehene Lamellen, von der in Fig. 17 (S. 21) gegebenen Form, deren Begrenzung nicht exact genug war, um sie krystallographisch genauer definiren zu können; doch lässt sich wohl vermuthen, dass die bei späterer Gelegenheit für Calciumsulfat sich ergebende in den Figuren 38 bis 40 dargestellte rhombische Combination der obigen wohl entsprechen dürfte. Man kann daher die nachfolgend zu beschreibenden merkwürdigen Krystalliten, die sich in ausserordentlicher Zahl in den Präparaten fanden, als Vorstufen derselben ansehen.

Die ersten sichtbaren Isolirungsformen des Calciumsulfats sind die in Fig. 12 gezeichneten, nicht ganz geraden, doch im Allgemeinen parallel verlaufenden, feinen, wasserklaren Stielchen, die, ohne erkennbare Regelmässigkeit dicht zusammenliegend, sich unter einander verzweigen und wenn sie im Weiterwachsen sich stark vermehren (Fig. 13), den Anblick eines zusammengepressten Bündels Reisig gewähren. Zwischen den Einzeltheilchen, denen

man die von Vogelsang für ähnliche Körper gebrauchte Bezeichnung (dessen „Krystalliten“, S. 21) „Longuliten“ beilegen kann, bemerkt man in der Figur nicht darstellbare ausserordentlich dünne Häutchen ausgespannt, an denen man ebenso wenig irgend welche Regelmässigkeit zu erkennen vermochte. Von den Eckstäbchen gehen, senkrecht zur Richtung dieser Longuliten, durch Knospung entstehende neue Stielchen aus von ganz ähnlicher Gestalt wie die ersteren gitterartig sie kreuzend. Die Zahl der letzteren ist eine wesentlich geringere als die der ersteren, und es scheint, als wenn auf eine gewisse Reihe von Schichten der in der Längsrichtung liegenden Stäbchen, eine Gruppe von Querlonguliten sich formire. Fig. 14

Fig. 12.

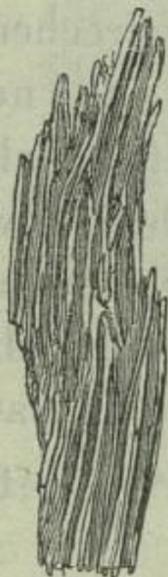
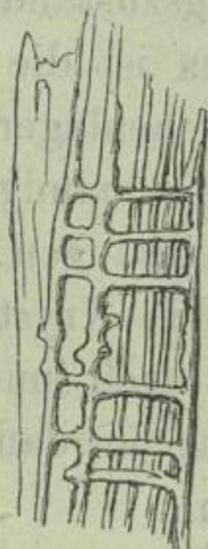


Fig. 13.



Fig. 14.



stellt in grösserem Maassstabe eine Gruppierung von Querlonguliten mit Knospung, wie sie sich an einem sehr dünnen der Betrachtung gut zugänglichen Exemplare eines Präparates zeigte, vor. Fig. 15 (S. 21) ist die Art, wie ein im Werden begriffenes Individuum sich im Bilde des Mikroskops mit seinen beiden Stiellagen repräsentirte.

Mit diesen beiden Lagerungsarten der Longuliten ist aber den in den kleinsten Theilchen schlummernden Kräften noch nicht Genüge geleistet; vielmehr gesellt sich zu ihnen noch eine gleichgestaltete dritte zu den übrigen geneigt stehende Stielart, welche sich weniger häufig als die beiden ersteren findet und die in Fig. 16 (S. 21) deutlich gemacht wird.

Merkwürdig muss es genannt werden, dass die in der Ent-

wicklung schon weiter vorgeschrittenen Krystallexemplare nicht aus dickeren, wohl aber aus zahlreicheren und dichteren Longulitencomplexen zusammengesetzt wurden als die ursprünglichen. Daraus ist zu entnehmen, dass nicht durch Zunahme der Dimensionen der Einzelelemente, sondern durch ausserordentliche Vermehrung derselben das Wachsthum erfolgt. In welcher Weise die noch nothwendige völlige Ausfüllung des Raumes erfolgt, darüber gelang es nicht, sich genügende Sicherheit zu verschaffen; an einzelnen seltenen Exemplaren, die theils noch aus Longuliten, theils schon aus massiver Krystallmasse bestanden, waren diese beiden Perioden der Entwicklung durch eine ziemlich scharfe Grenze getrennt, so dass man über den weiteren völligen Ausbau bei dem Mangel eines erkennbaren Uebergangszustandes, nur Vermuthungen aussprechen kann. Von diesen ist die wahrscheinlichste diejenige, dass nur noch eine Zwischenlagerung von Substanz stattfindet; ähnlich wie poröse schwammige Körper Flüssigkeiten in ihren Zwischenräumen einsaugen, so haben die nun noch zur Absonderung gelangenden Krystall zusammensetzenden Elemente die Tendenz, den noch innerhalb der Longuliten disponiblen Raum einzunehmen, um dann einen in Fig. 17 dargestellten Körper auszumachen.

Denkt man sich einen fertigen Krystall als aus der Durcheinanderlagerung der im Vorstehenden beschriebenen Longulitenarten hervorgehend und macht man sich ferner mit der Vorstellung vertraut, dass in einem Longulitenbündel, wenn man es gewaltsam zerstören wollte, nur nach der Richtung, nach welcher die Einzelstäbchen liegen, die Cohärenz zuerst aufgehoben wird, so haben wir in dem hier vorliegenden Falle von Krystallwachsthum ein ausgezeichnetes Beispiel, wie die so hervorragende Eigenschaft der Spaltbarkeit der Krystalle sich leicht und ungezwungen erklären lässt. Wir finden dann ohne Schwierigkeiten heraus, dass die Stellung der die Hauptmasse des Krystalls ausmachenden Längslonguliten uns eine Richtung ausgezeichneter Spaltbarkeit, dagegen die Anordnung der quer- und schiefgestellten Longuliten, wegen ihrer geringen Anzahl,

eine weniger vollkommene Spaltung andeuten. Selbst an den bestentwickelten, fertigen, lamellaren Krystallen der Präparate liess sich manchmal noch durch längliche Mutterlaugeneinschlüsse die Richtung der ursprünglich vorhandenen Longuliten erkennen; da sich diese Erscheinung bei Gelegenheit des

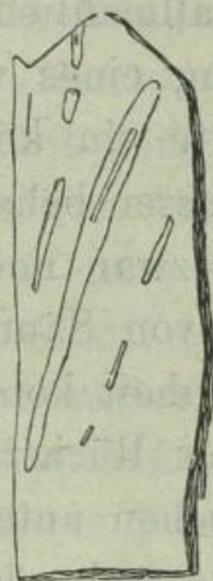
Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.



Bariumsulfats (Fig. 21 und 22, S. 23) am deutlichsten zeigte, so werden wir später darauf zurückkommen.

Die vorstehend beschriebenen Krystalliten zeichneten sich noch, mit Ausnahme der dünnsten Longulitenbündel, durch eine gut erkennbare chromatische Polarisation zwischen gekreuzten Nicols aus.

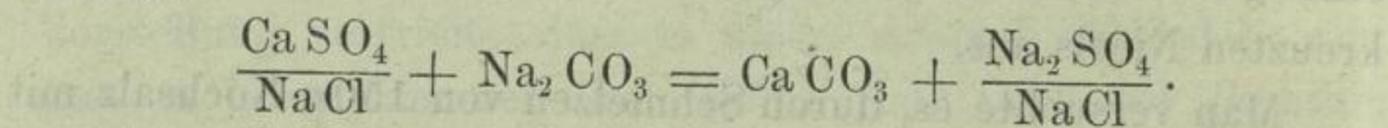
Man versuchte es, durch Schmelzen von 150 g Kochsalz mit 50 g des Sulfates im hessischen Tiegel und Koksofen und darauf folgende sehr allmähliche Erkaltung, besser gestaltete, d. h. vollständiger entwickelte Ausscheidungen herzustellen; allein es gelang dies nicht; man erhielt zwar grössere aber keineswegs bessere als die schon beschriebenen Krystalle.

Ist hiermit nun die Löslichkeit des schwefelsauren Calciums in kochsalzigem Fluss erwiesen, so liegt es nahe, noch zu untersuchen, ob eine solche Flüssigkeit in ähnlichem Sinne reactions-

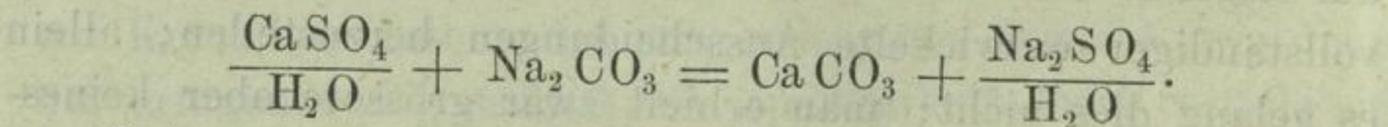
22 Umsetzung des Calciumsulfats mit Soda.

fähig und zu Wechselersetzung geneigt ist wie auf wässerigem Wege, wo zwei für sich lösliche, zu Gunsten eines dritten, unlöslich als Niederschlag zu Boden sinkenden Salzes sich umwandeln. Man fügte daher zu einer Schmelze aus 30 g NaCl und 15 g Calciumsulfat im hessischen Tiegel eine dem letzteren nahezu äquivalente Menge von 10 g Natriumcarbonat. Der Tiegelinhalt gerieth anfänglich in lebhafte Gasentwicklung, von geringen Mengen angezogenen Wassers herrührend; dann bemerkte man in der allmählich wieder ruhiger werdenden Masse die erfolgte Isolirung eines weissen Niederschlages. Nach der Erkaltung erübrigte ein körnig-krystallinisches Schmelzprodukt, welches mit Wasser behandelt und filtrirt in der durchlaufenden Flüssigkeit zwar noch schwach alkalische Reaction aber durch Zusatz von Säuren keine Gasentbindung zeigte, wodurch die Abwesenheit kohlsauren Alkalis im Schmelzkuchen erwiesen ist. Der Rückstand vom Filter dagegen löste sich nach dem Auswaschen unter lebhaftem Aufbrausen in Salpetersäure und hinterliess, durch die aufschliessende Wirkung des kohlsauren Natriums und der Calciumverbindungen, einige Flocken kieseligthoniger Substanz aus der Tiegelwand. Unter dem Mikroskop waren nur unfertige, im Entstehen begriffene Krystalskelette zu bemerken, welche aus geneigt zu einer Axe stehenden, unregelmässigen Stäbchen zusammengesetzt wurden.

Wir haben zwischen Calciumsulfat und kohlsaurem Natrium in geschmolzenem Kochsalz folgende Umsetzung zu constatiren:



Sie stimmt überein mit der Fällung von Gyps in wässriger Lösung durch kohlsaures Natrium:



Schwefelsaures Barium: In ähnlicher Weise wie vorher beschrieben wurde, löste man auch schwefelsaures Barium, welches auf nassem Wege hergestellt worden war, in geschmolzenem Natriumchlorid in ausserordentlich reichlicher Menge

auf und zwar fuhr man so lange fort bis eine Sättigung des Salzflusses bei der höchsten im Platintiegel zu erreichenden Gebläsetemperatur erhalten wurde. Bei der allmählich erfolgenden Erstarrung formirten sich unter lebhafter Bewegung in der Masse an der Oberfläche ganz feine, mit blossem Auge nadelförmig scheinende Kryställchen und sanken zu Boden bis derselbe einige Millimeter hoch davon bedeckt war; dann sah man lange spiessige Bildungen, welche nach allen Richtungen den Tiegel durchkreuzten und nach völliger Erkaltung noch an dem erstarrten Kuchen zu erkennen waren. Die aus beiden Theilen, durch Auslaugen mit Wasser getrennt hergestellten Präparate waren bei der Beobachtung unter dem Mikroskop in sofern verschieden, als die später erhärtenden ganz genau in ihrer Gestaltung mit den vorher aus dem Kochsalz abgeschiedenen Wachstumsformen von Calciumsulfat übereinstimmten und wie diese aus drei Arten verschieden geschichteter Longuliten aufgebaut wurden. Die anderen zuerst bei höherer Temperatur und grösserer Beweglichkeit der Masse entstehenden wiesen dagegen vollkommen schöne, rhombische Krystalle von $\check{P}\infty$; ∞P ; (Fig. 18) auf, an denen sich bei einzelnen Exemplaren ∞P so sehr verkürzte, dass scheinbar eine Doppelpyramide, wie in Fig. 19 übrig blieb. Schöne und lebhaftere Farbenerscheinun-

Fig. 18.

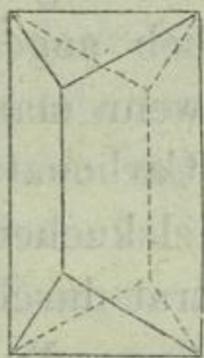


Fig. 19.

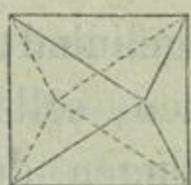


Fig. 20.

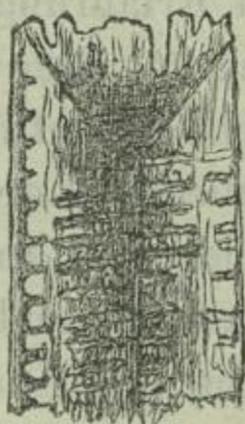


Fig. 21.

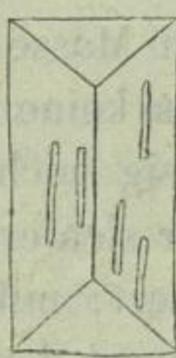
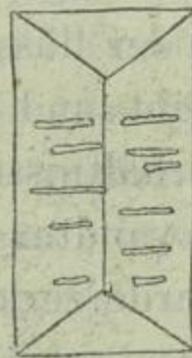


Fig. 22.



gen zwischen gekreuzten Nicols wurden bei allen Individuen beobachtet.

Bezüglich der genetischen Entwicklung dieser Krystalle erübrigt es noch, auf die Figuren 20 bis 22 hinzuweisen. Erstere giebt uns das seltene Bild eines in seiner Form fast zu Ende

24 Lagerung der Longuliten; Mutterlaugeneinschlüsse.
aufgebauten Krystalles, der durchsichtige, klare und in ihrer Masse homogene Partien enthält, neben welchen sehr deutlich noch andere Theile die Längs- und Querlagerung der zusammensetzenden Longuliten wahrnehmen lassen. Dem Anscheine nach folgen die Querlonguliten nicht den Flächen des Prisma, sondern laufen parallel dem Doma, wodurch wahrscheinlich gewisse Spaltungsverhältnisse bedingt werden, deren Natur sich noch, wegen der Unmöglichkeit die Krystalle auf solche Zustände untersuchen zu können, einer bestimmten Erkennung entzieht. Auch ist es noch nicht angängig, bevor vergleichende Messungen vorliegen, die hier gefundenen Producte mit den natürlichen Mineralien in ihren krystallographischen Formen zu identificiren.

In den Figuren 21 und 22 sind an den fertigen Krystallen gewisse, aus dem Wachsthum noch übrig gebliebene Unregelmässigkeiten, deren Entstehungsursachen aus den obigen Angaben in die Augen fallen, zu bemerken.

In dem ursprünglichen Kuchen bestimmte man noch die Menge des aufgenommenen Sulfates und fand, dass 100 Theile Natriumchlorid bei der zufällig durch das Gebläse gegebenen Temperatur 109,7 Theile Bariumsulfat zu lösen vermochten.

Auch bei diesem Sulfate wurde in kochsalziger Lösung befindlich, der Einfluss kohlen-sauren Natriums untersucht und entgegen den früheren Erfahrungen keine Ausscheidungen in der flüssigen Masse bemerkt. Der Tiegelinhalt blieb ungetrübt und liess keine Gasblasen entweichen, selbst wenn man verhältnissmässig nicht unbedeutende Mengen des Carbonats anwandte. Der sich ergebende, erkaltete, weisse Schmelzkuchen wurde zerkleinert, mit Wasser behandelt und im Filtrat durch Zusatz von Säuren das Vorhandensein freien kohlen-sauren Natriums aus der lebhaften Gasentwicklung erkannt. Auch der Rückstand brauste nach dem Auswaschen mit Säuren lebhaft unter Zurücklassung eines weissen Pulvers von schwefelsaurem Barium auf, welches also trotz des Ueberschusses von Natrium-carbonat der Umsetzung nicht zugänglich geworden war. Es kann also hiernach kohlen-saures Natrium und schwefelsaures

Barium in Kochsalzlösung bei Ueberschuss des ersteren wohl existiren und eine Umsetzung wie bei dem vorigen Sulfat findet nicht statt.

Bei dem Studium der Schmelzerscheinungen des Natriumsulfates mit den Carbonaten der alkalischen Erden, werden wir später sehen, dass ersteres mit dem kohlen-sauren Barium zu Soda und dem Sulfat des Bariums in Wechselersetzung eintritt. Diese Reaction widerspricht der früher mit Calciumsulfat gemachten Erfahrung und um zu entscheiden, ob etwa der Ueberschuss des Natriumcarbonats hierzu die Veranlassung gewesen ist, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass 13 g NaCl, 10 g BaSO₄ und 4 g Na₂CO₃ in Fluss gebracht wurden, die Quantität des letzteren also dem Sulfat nicht äquivalent war. Die chemische Prüfung lieferte aber dieselben oben angeführten Ergebnisse, da sowohl im Filtrat des ausgelaugten Kuchens, wie im Rückstande sich die entsprechenden Sulfate und Carbonate gemischt fanden.

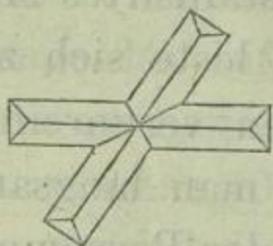
Schwefelsaures Strontium als wohlkrystallisirtes Mineral gepulvert in den Kochsalzfluss eingetragen, löste sich zu einem fast klaren Schmelzproduct mit vereinzelt verunreinigenden Flocken in reichlicher Menge auf. Lässt man langsam abkühlen, so geht auch hier wieder unter wirbelnder Bewegung die Zusammenlagerung grösserer Krystallexemplare in so reichlicher Menge vor sich, dass der Boden des Tiegels bald davon bedeckt wird, und dann erst die Erhärtung des übrigen Theiles stattfindet. An dem erkalteten Kuchen konnte man in blasigen Hohlräumen mit der Loupe glänzende und scharf ausgeprägte Dreiecks- und Trapezflächen erkennen. Entfernt man durch Einlegen in Wasser die lösende Grundmasse und fertigt aus den verschiedenen Schichten Präparate, so sieht man, dass auch hier die Antheile vom Boden des Tiegels gut entwickelt sind und genau die Form des Bariumsulfats aufweisen, jedoch waren nur diejenigen Flächen und Kanten scharf und eben, welche zufällig in einem Hohlraume der Schmelze gelegen hatten, während die übrigen, in directer Berührung mit dem Kochsalz, höchst uneben und rauh zur Vollendung gelangten. Welchen

besonderen Grund dieses Rauhwerden hatte, ist nicht bestimmt zu sagen, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die im letzten Augenblick noch krystallisirende Substanz sich an die grösseren Individuen anlagerte und durch die spätere Behandlung mit Wasser nicht wieder entfernt wird. Die aus dem oberen Theile der Schmelze herstammenden Präparate wiesen ganz gleich gestaltete Wachstumsformen auf, wie wir sie schon unter den beiden vorigen Erdalkalisulfaten kennen gelernt haben. Fig. 23 stellt einen hübschen nur in einem Falle beobachteten Durchwachsungszwilling dar.

Bei der Betrachtung im polarisirten Licht zeigten sich schöne farbige Erscheinungen, welche nur bei dünneren Körpern schwächer wurden und bei den feinsten Blättchen ganz wegfielen.

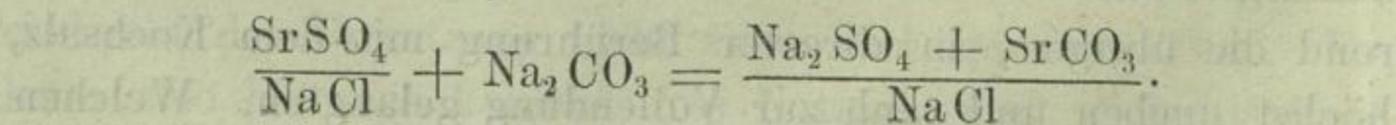
Setzte man dem Schmelzflusse aus Kochsalz und Cölestin auf dem Gebläse im Porzellantiegel so viel Soda zu, dass deren

Fig. 23.



Menge dem Sulfate nicht äquivalent war, so blieb auch hier der Tiegelinhalt klar, ohne Kohlensäure entweichen zu lassen. Laugte man den erstarrten weissen Kuchen mit Wasser aus, so reagierte das Filtrat neutral und entwickelte mit Säuren, selbst in concentrirter Form, kein kohlen-saures Gas; hingegen liess sich in beträchtlicher Quantität Schwefelsäure nachweisen, so dass kein freies Natriumcarbonat mehr vorhanden sein konnte, sondern an seine Stelle eine äquivalente Menge Natriumsulfat getreten war. Diesem entsprechend wurde der Rückstand vom Filter zum allergrössten Theil unter heftigem Aufbrausen gelöst, nur wenig Strontiumsulfat, vom unzureichenden Zusatz des Alkalicarbonats, zurücklassend.

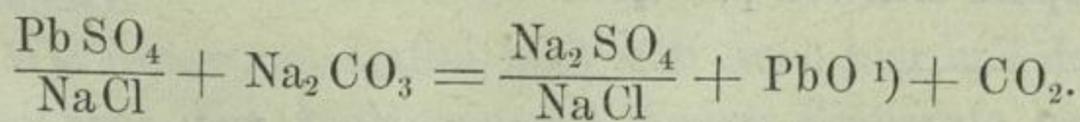
Aus diesen Thatsachen ist zu entnehmen, dass hier in gleicher Weise eine Umsetzung der Carbonate und Sulfate vor sich geht wie bei Calcium; nur sinkt das resultirende Erdcarbonat nicht als Niederschlag zu Boden, sondern verbleibt in der Grundmasse in Lösung:



Der Unterschied, welchen die Erdalkalisulfate in kochsalziger Lösung im Verhalten zu Soda zeigen, ist höchst bemerkenswerth.

Bleisulfat wird gleichfalls in grossen Quantitäten von geschmolzenem Chlornatrium in Lösung genommen und erniedrigt sichtlich die Erstarrungstemperatur der Schmelze. Das Gemenge der beiden Salze auf dem Gebläse stiess lebhaften Rauch aus und liess bei sehr verlangsamter Abkühlung lange, säulenförmige Krystalle, welche den ganzen Inhalt des Tiegels durchsetzten, anschiessen. Nach Einwirkung des Wassers zerfiel indess der Kuchen nicht, wie bei früheren Fällen, sondern es hatte eine derartige Verfilzung der langen prismatischen Krystalle sich geltend gemacht, dass bei gewaltsamer Zertheilung wohl erkennbare Bruchstücke, aber niemals Endflächen der Säulen nachzuweisen waren. Ein ausgeführter Dünnschliff liess zwar einen sechseckigen Querschnitt erkennen, doch waren die Winkel nur zu je zweien oder je vierten unter sich gleich, so dass hiernach die anfängliche Anschauung einer hexagonalen Säule zu Gunsten rhombischer Combinationen fallen gelassen werden musste. Bei späterer Gelegenheit gelang es, gute Bleisulfatkrystalle herzustellen, weshalb an dieser Stelle keine weiteren Versuche gemacht worden sind, besser ausgebildete Individuen zu erhalten.

Es wurde auch hier noch kohlensaures Natrium zum Fluss von schwefelsaurem Blei und Natriumchlorid hinzugefügt und wie wohl zu erwarten war, eine sofortige lebhaftere Kohlensäureentwicklung als Folge beobachtet. Die Ursache derselben ist auf eine momentane Entstehung von Bleicarbonat zurückzuführen, das aber bei der Höhe der eingehaltenen Temperatur nicht zu bestehen vermag, sondern in Kohlensäure und Bleioxyd zerfällt:



¹⁾ Man geräth einigermaßen in Verlegenheit, ob man auf der rechten Seite der Gleichung das PbO in Lösung in NaCl aufführen soll

28 Reduction der Erdalkalisulfate durch Kohle.

wobei dann das Oxyd theils in Kochsalz gelöst bleibt, theils sich am Boden des Tiegels geschmolzen ansammelt.

Reduction der Sulfate. Es erübrigt noch, hier wenige Worte anzufügen über einige Versuche, welche angestellt wurden, um die Sulfate der alkalischen Erden in kochsalziger Schmelzlösung durch Kohle zu Sulfid zu reduciren, ein Gegenstand, der für die chemische Technik von Bedeutung ist.

Man schmolz im hessischen Tiegel Kochsalz und Calciumsulfat mit Holzkohle (in groben Stücken) bei mässiger Hitze zusammen und bemerkte bei beginnendem Fluss lebhaftere Gasentwicklung. Nachdem der Tiegelinhalt zur Ruhe gekommen war, entfernte man ihn und erhielt nach dem Erkalten eine graue, blasige, mit überschüssigen Kohlestückchen noch durchsetzte Masse, die sich unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und unter Abscheidung von Schwefel in Salz- und Salpetersäure fast vollständig löste. Die Reduction des Calciumsulfats zu Sulfid geht hiernach in kochsalziger Lösung leicht und sicher vor sich, trotzdem die Kohle in groben Stücken, also in ungünstiger Form, zur Verwendung kam. Durch die lösende Vermittelung des Natriumchlorids werden dem Calciumsulfat möglichst viele Berührungspunkte mit der Kohle zugänglich gemacht.

Leider verhält sich das natürliche schwefelsaure Barium, der Schwerspath, diesem Vorgange nicht analog, denn ein ganz gleicher Versuch wie vorher, mit Ersatz des Gyps durch Schwerspath, hatte ein vollständig negatives Resultat zur Folge; trotzdem die Temperatur eine hinreichend hohe gewesen war, liess sich kein guter Fluss und ebensowenig eine Gasentwicklung erkennen. Als man zu diesem Verhalten die Ursache aufsuchen wollte, fand sich das überraschende Ergebniss, dass gepulverter Schwerspath sich von präcipitirtem schwefelsaurem Barium ver-

oder nicht. Man entschied sich für das letztere, da die grössere Menge jedenfalls sich am Boden ansammelte. Fällen der vorbezeichneten Art kann nicht leicht im Bilde der Gleichung ein bestimmter Ausdruck verliehen werden; es ist dann nothwendig, erklärende Worte anzufügen.

schieden verhält und im Kochsalzfluss vollkommen unlöslich ist. Wegen der technischen Wichtigkeit eines guten Verfahrens zur Reduction von Schwerspath, wurde es versucht, durch Zusatz kleiner Mengen von Soda und Flussspath das Mineral aufschliessbar und dem Kochsalz zugänglich zu machen, aber ohne Erfolg.

Verhalten der feuerbeständigen Carbonate.

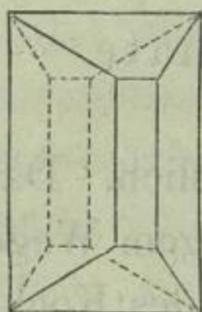
Calciumcarbonat ist in Kochsalz direct unlöslich. Dagegen wurde Bariumcarbonat, welches auf wässerigem Wege im Laboratorium dargestellt worden war, vom Fluss des Kochsalzes im Tiegel auf dem Gebläse in beträchtlicher Menge zu einer vollkommen klaren Masse aufgenommen; die wenigen aufsteigenden kleinen Gasbläschen waren wohl nur von geringer Einwirkung der Kieselsäure des Porzellans auf das Carbonat zurückzuführen. Den Tiegel liess man langsam und vorsichtig abkühlen; merkwürdigerweise begann aber in der noch flüssigen Masse, bald nachdem schon eine feste Oberflächenkruste sich erzeugt hatte, noch eine Entwicklung von Gasblasen, die noch stark genug war, um einen beträchtlichen Theil des Inhalts in flüssiger Form auf die Oberfläche zu heben, wo dann erst die Erstarrung zu Ende geführt wurde. Entsprechend dieser im Momente der Erhärtung erfolgenden Gasenbindung blieb der Tiegelinhalt später unhomogen und blasig. Man versuchte es, diesen Uebelstand dadurch zu beseitigen, dass man statt des gefällten Carbonats krystallisirten Witherit verwendete; derselbe gelangte zwar mit Leichtigkeit vollkommen zur Lösung, zeigte aber während der Krystallisation dieselben unangenehmen Erscheinungen.

Wie früher, so stellte man sich auch hier aus dem Rückstande nach dem Auslaugen mit Wasser Präparate her. Zahlreiche Krystallbildungen in vollkommen entwickelter und in werdender Form (Krystalliten) waren vorhanden. Zumeist liessen sich kurze rhombische Prismen mit brachydiagonalem Doma,

30 Krystallform; Umsetzung mit Calciumsulfat.

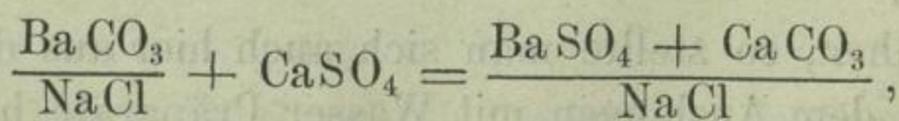
ähnlich wie bei den Sulfaten, erkennen. An einzelnen Exemplaren wurde die Form des Aragonits durch das Auftreten des Flächenpaares $\infty P \infty$ (Fig. 24) vollständig. An den Enden zwischen den beiden Domenflächen waren bei fast allen Individuen mit Lösemasse ausgefüllte kugelige Hohlräume vorhanden, während im Uebrigen die Flächen der Krystalle scharf

Fig. 24.



und eben blieben. Da die Wachsthumskörper mit denjenigen, wie wir sie bald beim isomorphen Strontiumcarbonat kennen lernen werden, genau übereinstimmten, so werden wir hier von der Beschreibung derselben absehen. Wie zu erwarten stand, liessen sich bei allen Individuen deutlich ausgesprochene Farben im polarisirten Licht erkennen.

Aus früheren Darstellungen ist es noch erinnerlich, dass Calciumsulfat leicht in Kochsalz löslich ist; um nun darüber Auskunft zu erhalten, ob und wie dasselbe mit Bariumcarbonat in Reaction tritt, wurde im Platintiegel Bariumcarbonat reichlich in Kochsalz gelöst und zu der vollkommen klaren Schmelze Calciumsulfat in kleinen Portionen hinzugefügt; sofort begann eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure, die sich indessen bald wieder mässigte. Der Inhalt des Tiegels trübte sich nicht, wie man es nach der früher gefundenen Unlöslichkeit des Calciumcarbonats in Natriumchlorid hätte voraussetzen müssen. Man fuhr so lange fort mit der Zugabe des Sulfates, bis die Lösung erschwert wurde. Nach der Erkaltung prüfte man den nach dem Auslaugen mit Wasser bleibenden Rückstand und fand in dem in Säuren unter starkem Aufbrausen löslichen Theil nur Calcium, während der darin unlösliche Theil aus Bariumsulfat bestand. Der Vorgang der Umsetzung ist daher:



von welchem letzteren bei der herrschenden Temperatur ein entsprechender Theil der Kohlensäure frei wurde. Dieser Vorgang ist in sofern von Bedeutung, als durch ihn zwei für wässe-

rige Lösungsmittel unzugängliche Körper mit grösster Leichtigkeit unter Benutzung von geschmolzenem Natriumchlorid in Wechselwirkung gebracht werden können.

Das Klarbleiben des Tiegelinhalts nach dem jedesmaligen Zusatz von CaSO_4 und darauf folgender Kohlensäureentwicklung lässt vermuthen, dass kohlen-saures Calcium, wenn es in NaCl auch unlöslich ist, wohl von einer Lösung von Bariumcarbonat in Kochsalz aufgenommen wird. Angestellte Versuche bestätigen diese Thatsache und beweisen, dass auch Bariumcarbonat oder Calciumsulfat, wenn sie in kochsalzigem Flusse sich befinden, die Lösung des Calciumcarbonats veranlassen.

Löste man Bariumcarbonat in der Perle am Platindraht in Kochsalz und fügte ein Flitterchen Holzkohle hinzu, so fand eine lebhaft Gasentbindung statt und erkaltet mit Wasser befeuchtet, war eine alkalische Reaction bemerkbar. Im Porzellantiegel auf dem Gebläse Natriumchlorid und kohlen-saures Barium in genügender Quantität geschmolzen und dann gepulverte Holzkohle zugesetzt, lieferte anfänglich grosse Blasen, die auf die von der Holzkohle absorbirten Gase zurückzuführen sind; später aber, wo durch Entzündung der aufsteigenden Blasen das Vorhandensein von Kohlenoxyd nachgewiesen wird, geht man nicht fehl, wenn man unter Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd, die Bildung von Bariumoxyd annimmt. Um hierfür den Nachweis zu führen, laugte man den noch mit Kohlenresten durchsetzten Kuchen mit warmem Wasser aus; man fand im Filtrat eine Reaction auf Barium; der Rückstand brauste aber noch lebhaft mit Säuren, gab also zu erkennen, dass die Zersetzung noch keineswegs vollständig gewesen war und die am Gebläse zur Verfügung stehende Temperatur ungenügend war, den Process zu Ende zu führen.

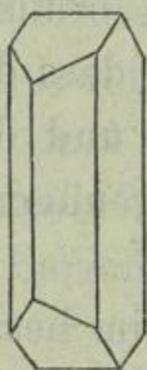
Zu 75 g Chlornatrium und 100 g Witherit wurden im hessischen Tiegel überschüssige Mengen grob zerkleinerter Holzkohle gegeben und dem Feuer überlassen. Nach angehender Verflüssigung des Kochsalzes begann eine starke Gasentwicklung, die aber alsbald nachliess und durch erneute Wärmezufuhr wieder hervorgerufen werden konnte, so dass unter fortwährender

Steigerung der Ofenhitze längere Zeit unter ziemlichen Verlusten an Kochsalz Weissgluth herrschte. Der erkaltete Tiegel war vom freien Bariumoxyd vollkommen glasirt und enthielt eine graue krystallinische Masse, welche gepulvert, mit Wasser gekocht und filtrirt wurde. Das Filtrat reagirte alkalisch und enthielt reichliche Mengen freien Bariumoxyds; der Rückstand brauste noch trotz hoher Temperatur und Ueberschusses von Holzkohle mit Säuren, war also nicht völlig zersetzt worden. Aus diesem Verhalten erhellt die schwere Zersetzlichkeit des Bariumcarbonats auch unter den denkbar günstigsten Verhältnissen. Theilweise lässt sich ein unzersetzter Rest an Carbonat aus der grossen Verwandtschaft des Bariums zu dem Kieselsäure- und Thonerdematerial des Tiegels erklären, auf welche zurückzukommen später noch Gelegenheit sein wird.

Wie aus den aufgeführten Thatsachen zu entnehmen ist, kann man auf sie gestützt hin die Darstellung von Bariumoxyd aus Witherit durch das besprochene Verfahren für die technische Ausführung als sicheren Erfolg versprechend, nicht empfehlen; es würden noch weitere Versuche nothwendig sein, um zu entscheiden, ob das Problem, den Witherit von seiner Kohlensäure zu befreien, auf diese Weise durchführbar ist.

Strontiumcarbonat. Behandelte man dieses Carbonat wie früher Bariumcarbonat, indem man es in der Form reinen Strontianits zur Verwendung brachte, so blieb der Fluss zwar

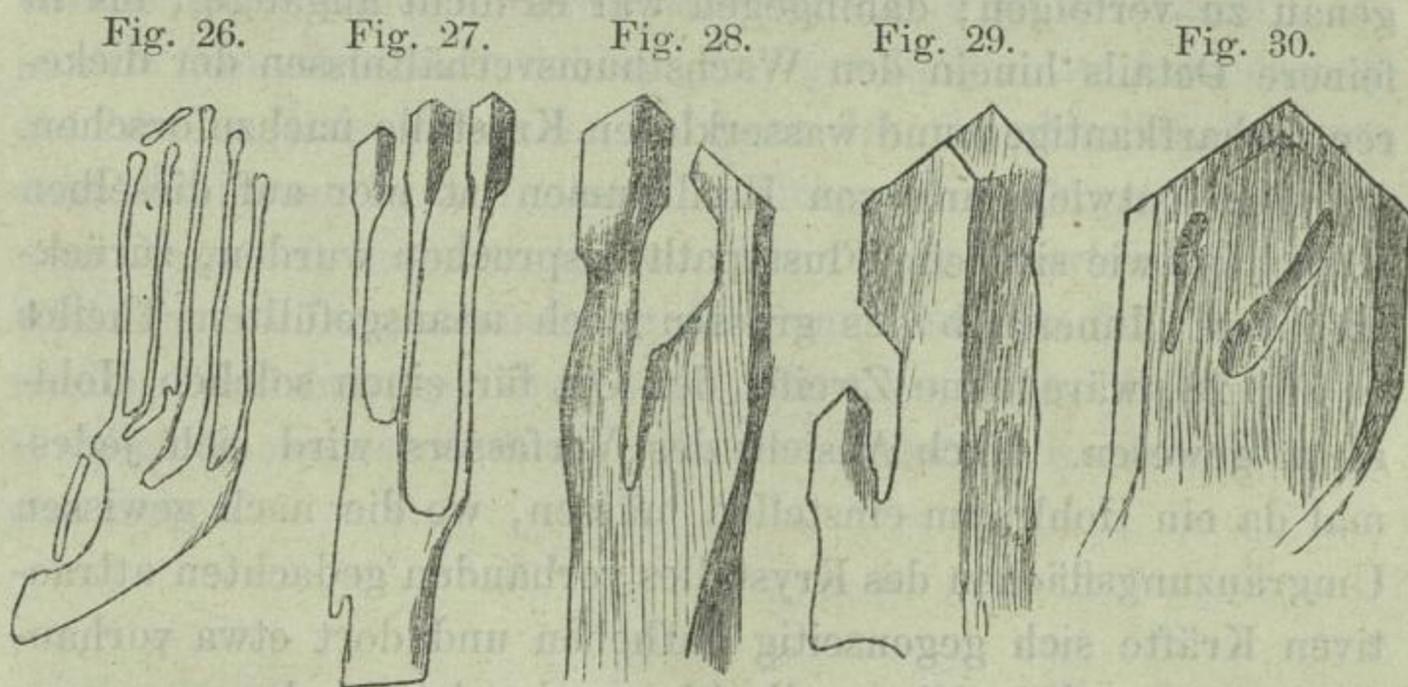
Fig. 25.



ziemlich klar, doch konnten nicht so grosse Quantitäten wie früher, trotz hoher Hitzegrade des Gebläses, in Aufnahme gebracht werden. Während der verzögerten Erkaltung war hier die der Individualisirung hinderliche Gasentwicklung nicht vorhanden und hiernach wies der nach dem Auslaugen mit Wasser aus dem Kuchen verbleibende Rückstand unter dem Mikroskop klare und scharf ausgeprägte rhombische Krystalle, wie wir sie schon beim Bariumcarbonat in den Fig. 18 und 19 und als den Bariumsulfatkrystallen ähnlich kennen gelernt haben, auf. Innerhalb der dachförmig geneigten domatischen Endflächen liessen sich auch hier an fast jedem Exem-

plar eingeschlossene, durchsichtige, mit Kochsalz gefüllte Bläschen erkennen. Das Flächenpaar $\infty \bar{P} \infty$ näherte sich häufig so sehr, dass der Krystall ein tafelförmiges Aussehen (Fig. 25) erhielt. Mehrfach schien es, als wenn der Abschluss des Krystalls nicht durch ein Doma, sondern durch Pyramidenflächen oder beide Domen gebildet worden wäre; doch gelang es nur selten, sie zu finden, so dass der Verfasser zweifelhaft blieb, ob nicht etwa Zufälligkeiten im mikroskopischen Bilde zu Täuschung Veranlassung gaben. Besondere Aufmerksamkeit richtete man auf den Entwicklungsgang der hier in Frage kommenden Krystalle, der sich wesentlich von dem unter dem Flussspath beschriebenen, nicht allein in der resultirenden Form, sondern auch in der Art, wie die Krystallelemente sich zu Krystalliten zusammenlagern, unterscheidet und an den Figuren 26 bis 30 sich verfolgen lässt.

Vor allen Dingen auffällig ist es, dass hier keine mit den krystallographischen Axen zusammenfallende Symmetrielinien vorhanden sind. Von einem unregelmässig geformten Substanzcomplex werden 2, 3 oder mehrere fadenförmige dünne Stiele



zwar nicht ganz schnurgerade aber wesentlich in paralleler Richtung und in nicht ganz gleicher Länge entsandt und verdicken sich, ausser in ihrer ganzen Länge, hauptsächlich an den Enden, wo sie sich zu einem rundlichen Kopf gestalten

34 Hohlräume in Strontiumcarbonatkrystallen.

(Fig. 26) und häufig noch andere Stäbchen zur Ausfüllung der Umgränzung heranziehen; dann wachsen die Endstücke der Stielchen immer weiter und formiren zunächst als äusserste Gränzflächen zwei Ebenen, die unter dem entsprechenden Krystallwinkel geneigt sind (Fig. 27), während schon vorher der Kopf allmählich sich verlängerte und verbreiterte und unter Annahme von ebenen Begränzungsflächen, in der Mitte dicker bleibend, einen dem späteren fertigen Krystall ähnlichen Habitus annahm (Fig. 27). Die weitere Anlagerung geht dann nicht etwa gleichmässig nach allen Seiten vor sich, sondern es füllt sich im Bilde der am untersten Ende befindliche gabelförmige Theil zumeist aus, ferner werden die äusseren Gränzen geradlinig und die gleichmässig geformten Endkörper gehen in einander über, bis schliesslich regelmässige Gestalten, die aber noch nicht ganz vollkommen sind (Fig. 29), oder gut erkennbare Krystalle, wie in Fig. 30, resultiren.

Die beschriebenen Beobachtungen konnten nothwendig nur an dünnen Exemplaren angestellt werden, da nur diese hinreichende Durchsichtigkeit gewährten, um zu gestatten, die Formen genau zu verfolgen; dahingegen war es nicht angängig, bis in feinere Details hinein den Wachstumsverhältnissen der dickeren, scharfkantigen und wasserklaren Krystalle nachzuforschen.

Die Entwicklung von Hohlräumen ist hier auf dieselben Ursachen, wie sie beim Flussspath besprochen wurden, zurückzuführen. Innerhalb des grossen noch unausgefüllten Theiles in Fig. 28, wäre ohne Zweifel der Ort für einen solchen Hohlraum gewesen. Nach Ansicht des Verfassers wird sich jedesmal da ein Hohlraum einstellen müssen, wo die nach gewissen Umgränzungsflächen des Krystalles vorhanden gedachten attractiven Kräfte sich gegenseitig aufheben und dort etwa vorhandene kleinste Theilchen allseitig so in Anspruch genommen werden, dass Gleichgewicht herrscht, und keine Bewegung nach bestimmter Richtung erfolgen kann.

Die aus den Anziehungskräften in solchen Punkten hervorgehende Resultante ist gleich Null oder aber jedenfalls so schwach, dass sie nicht im Stande ist, den Widerstand, welchen

das umgebende Medium den als Bausteine dienenden Krystallelementen entgegensetzt, zu überwinden und hinreichendes Material anzuziehen, um die Ausfüllung des Krystalles zu vervollständigen; vielmehr werden diejenigen Theile, welche der stärksten Attraction entsprechen, am ehesten vollendet sein und bald den Krystall umschliessen, ehe Zeit vorhanden gewesen ist, die innere Ausfüllung zu vervollkommen.

Hiernach müssen die beobachteten Räume, da sie sich dem Anscheine nach immer an demselben Orte des Krystalles befinden, für die dynamischen und geometrischen Gesetze des Krystallbaues mit besonderen Eigenschaften ausgestattete Punkte sein.

Vergleicht man die beim Flussspath gewonnenen Resultate mit den soeben erörterten, so ist in sofern ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Krystallentstehungsarten anzuführen, als im ersteren Falle, wo es sich um das reguläre System handelte, die drei (krystallographischen) Axen die zuerst anschiessenden wichtigsten Ansammlungspunkte für die erstarrende Substanz sind und später erst in diesen Axen unter rechtem Winkel sich kreuzende Ebenen die weiteren Lagerungspunkte vorschreiben; dahingegen geschieht die Anwachsung des hier in Rede stehenden Körpers des rhombischen Systems unabhängig von Symetrielinien, welche auf die krystallographische Form sich beziehen liessen. Die zuerst erhärtenden langen Stielchen zeichnen skelettartig die Sammelstätten für die erstarrenden Theilchen vor und diese selbst verändern bald die anfänglich unebenen rundlichen Formen in gerade Kanten, Ebenen und Ecken.

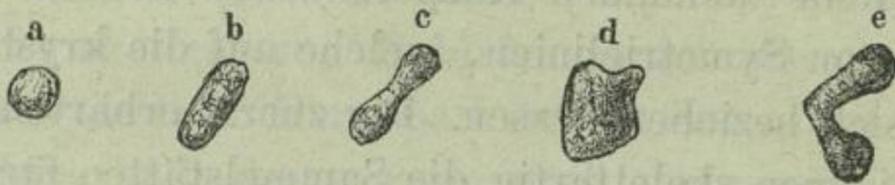
Verhalten von Calciumphosphat zu Kochsalz.

Calciumphosphat wird zwar wohl in der Kochsalzperle vor dem Löthrohr in erkennbarer Menge aufgenommen, aber so spärlich, dass man es als schwer löslich bezeichnen muss. Um dieses Salz daher im Kochsalzfluss zu erzeugen, verfolgt man

am besten den Weg, es aus zwei für sich in Kochsalz löslichen Körpern zu fällen; so wurde gewöhnliches phosphorsaures Natrium (Na_2HPO_4) im Tiegel auf dem Gebläse zuerst mit Kochsalz zusammengeschmolzen und zur Ueberführung des zweibasischen Phosphates in dreibasisches etwas Soda zugesetzt, ein Vorgang, der sich unter lebhafter Kohlensäureentbindung zu erkennen gab. In diesen klaren Fluss warf man in kleinen Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium und beobachtete sodann eine sofortige Trübung durch ausgeschiedenes phosphorsaures Calcium. Nach Erkaltung und Entfernung des wasserlöslichen Theiles unter das Mikroskop gebracht, sah man meist sehr unvollkommene rundliche Körper, welche theilweise in Form und Aussehen Aehnlichkeit mit Stärkemehlkörnern hatten und von denen man nur nach längerem Suchen Zusammenlagerungen mit bestimmten Gesetzmässigkeiten aufzufinden vermochte.

In den Figuren 31 bis 36 sind jene Formen, wie sie sich in den Präparaten zeigten, zur Anschauung gebracht. Ob die, den Hauptantheil ausmachenden, sich im Bilde kreisrund begrenzt darstellenden elementarsten und kleinsten Gestalten (Fig. 31^a) wirkliche Kügelchen sind, oder ob sie, wie es häufig

Fig. 31.



den Anschein hat, in irgend einer Weise abgeplattet sind, vermochte man nicht mit grösster Bestimmtheit zu entscheiden; jedenfalls dürfte die Abweichung vom Sphäroid nicht sehr gross sein, man braucht daher keinen Anstand zu nehmen, für sie die von Vogelsang eingeführte Bezeichnung Globuliten in Anwendung zu bringen; von den übrigen rundlichen Körpern, Fig. 31^{b bis e}, die scheinbar aus Verschmelzung von mehreren Globuliten hervorgegangen sind, ohne das bei diesen ein Gesetz herrschend gewesen wäre, konnte mehrfach Abplattung constatirt werden. Lässt sich nun zwar auch an dem Vorwiegen der rundlichen ungegliederten Gestalten eine ziemlich bedeutende

molekulare Trägheit der durch die Fällung in Freiheit gesetzten Verbindung erkennen, so fehlt es doch bei eifrigem Suchen nicht an solchen Gestalten, die im Begriffe sind, sich regelmässig

Fig. 32.

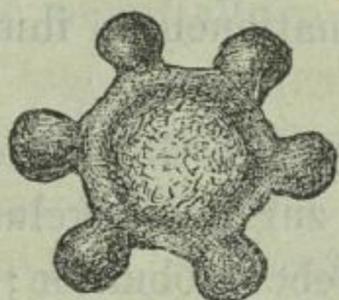


Fig. 33.

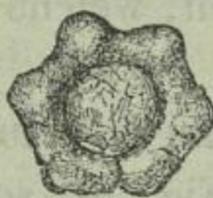
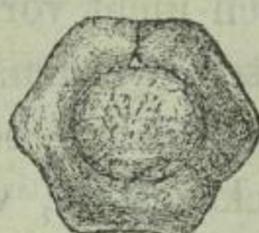


Fig. 34.



zu formiren. So ist in der Fig. 32 ein Krystallit gezeichnet, der aus sieben Einzelglobuliten besteht, von denen ein grösserer in der Mitte und sechs andere in regelmässigen Abständen an der Peripherie befindlich sind.

Der Hauptglobulit ändert hierbei etwas seine Form, indem er seine völlig kreisförmige Umgränzung, sichtbarlich flacher werdend, gegen eine abgerundet sechseckige, wie solche in

Fig. 35.

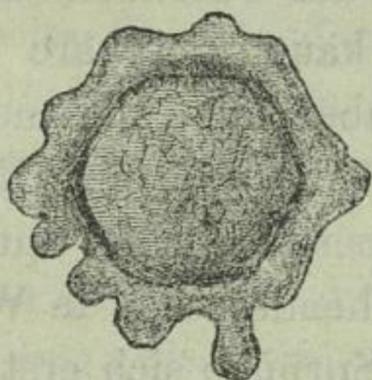


Fig. 36.

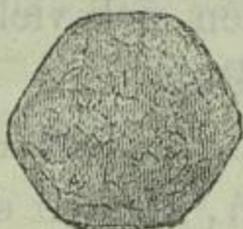


Fig. 36 zu sehen ist, eintauscht. Die kleineren Nebenglobuliten behalten ihre sphäroidale Form fast vollständig und sind nur mit einem Theile ihrer Oberfläche an den Ecken des Sechsecks

mit dem Hauptkörper verwachsen. An dem schon weiter entwickelten, in Fig. 33 abgebildeten Krystalliten ist zwar immer noch an den Ecken die kugelige Gestalt des Nebenglobuliten zu erkennen, doch ist die Ausfüllung des Raumes zwischen denselben schon weiter vorangeschritten und lässt über den hexagonalen Typus des Körpers keinen Zweifel mehr bestehen. Zwischen dem centralen und seinen Nebenglobuliten hat dadurch eine weitere Verschmelzung stattgefunden und ein breiter Gürtel von Material hat sich in sechseckiger Anordnung unter Beibehaltung jener rundlichen Begränzungsformen um denselben gelegt.

38 Hexagonaler Typus der Calciumphosphatkrystalle.

Aus der Fig. 34, welche unter allen gegliederten Exemplaren die vollkommenste Gestalt hatte, lässt sich zwar wohl auf einen tafelartigen hexagonalen Krystall schliessen, doch ist die Begrenzung noch nicht zu einer ebenen gediehen und es lässt sich nicht voraussehen, welche Combinationen an ihm vertreten sein werden.

Nicht selten beginnt an einzelnen grösseren Globuliten die Sechsecksgestalt, wie in Fig. 36, schwach zur Entwicklung zu kommen, ohne Hinzutritt irgend welcher Nebenglobuliten; doch bleibt die Begrenzung immer noch rundlich genug, um zweifelhaft zu sein, ob man eine mehr kreisförmige oder sechseckige Figur vor sich hat. Eine innere Structur an allen den beschriebenen Körperchen war nicht aufzufinden; kaum zeigten einige der grösseren im polarisirten Licht einen schwachen weissen Lichtschein, während die übrigen vollkommen isotrop sich verhielten. Die Grösse der eigentlichen Globuliten schwankte zwischen 0,002 und 0,03 mm, die der gegliederten Exemplare überstieg 0,03 mm nicht bedeutend. Die Bilder sind Aufnahmen von 300- bis 500maliger Vergrösserung. Auf der Oberfläche aller beschriebenen Körper finden sich vielfach kaum sichtbare unregelmässig verlaufende Risschen, die aber die allgemeine Gestaltung nicht verändern, sondern nur wenig unter der Oberfläche wieder verschwinden, ähnlich den oberflächlichen Sprüngen, welche sich einstellen, wenn man glühendes Glas in Wasser taucht. Es scheint fast, als wenn jene Sprünge sich erst bei der Erkaltung einfinden und nicht im Glühzustande schon vorhanden sind.

Die im Wasser suspendirten Globuliten verhalten sich zu einander völlig indifferent, es fehlt also in fester Form ausserhalb der feurig-flüssigen Grundmasse jedes auf die Krystallisation zurückzuführende Attractionsvermögen; alle lagern im Wasser regellos durcheinander. Somit ersterben die Kräfte, welche im feurigen Fluss zur Gruppierung thätig sind, völlig mit dem Festwerden.

Die im Vorstehenden der Betrachtung unterzogenen Körper sind die Producte bei hoher Temperatur erfolgender Kry-

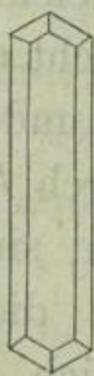
stallisationsvorgänge; die Vorstellungen, die wir uns von solchen Processen machen, müssen wir uns aus der Beobachtung der Formen, wie solche sich nach dem Auslaugen mit Wasser unter dem Mikroskop darstellen, erst wieder construiren; ihnen selbst durch unmittelbare Anschauung im Moment des Werdens mit dem Auge zu folgen, ist selbstverständlich nicht angängig. Es ist klar, dass auf solcher Basis gebaute Schlüsse nicht absolute Gewissheit für sich in Anspruch nehmen können; wir müssen daher hier, wie bei manchen der früheren und noch folgenden Untersuchungen dieser Art, die Möglichkeit noch offen lassen, ob die Unterschiede der in den Präparaten aufgefundenen krystallitischen Formen, die wir als verschiedene Stufen der Ausbildung darstellten, wirklich solche sind, oder ob möglicherweise Verhältnisse anderer Art, die sich zunächst noch allen Vermuthungen entziehen, für die graduellen Aufbauunterschiede massgebend gewesen sind. Mit dieser Reserve muss es gleichfalls zweifelhaft bleiben, ob für die soeben besprochenen Körper eine wirkliche Anziehung schon fertig gebildeter Globuliten zu Krystalliten erfolgt, oder ob an einem vorhandenen Globuliten gewisse Punkte dazu auserwählt sind, als erste Anwachsungsstellen für jene rundlichen Formen zu dienen. So wäre also die Entwicklung des abgebildeten Krystallembryonen in Fig. 32 ausser der Möglichkeit, dass sieben von jenen Elementarkörperchen sich in geeigneter Weise vereinigen, auch so denkbar, dass an dem grösseren centralen Globuliten in einer bestimmten Zone die übrigen sechs erst anwachsen, wie in der Figur gezeichnet worden ist. Für die letztere Art des Wachsthums spricht der Umstand, dass die vollkommeneren Krystalliten in Fig. 33 und 34 nicht aus neu hinzugetretenen Globuliten, sondern durch Anlagerung homogener Krystallsubstanz hervorgegangen sind; anders dürfte der den Primitivglobuliten umgebende dicke Gürtel nicht entstanden sein können, sonst würden sich die Einzeltheile noch erkennen lassen.

Geschmolzenes Calciumchlorid als Grundmasse.

Eine Reihe neuer Versuche wurde unter Zugrundelegung des Calciumchlorids als Schmelz- und Lösemasse, zwar nicht in gleicher Ausdehnung, aber mit ebenso interessanten Resultaten wie vorher, unternommen. Während bisher das Natriumchlorid niemals in Reaction mit den der Prüfung unterworfenen Verbindungen trat, sondern nur seinen Werth als Schmelzmasse zeigte, werden wir nun mehrfach uns mit Umsetzungen zu befassen haben, an denen die neue Grundmasse sich betheiligt. Zwar wird auch sie vielfach nur in lösendem Sinne wirken.

Calciumfluorid. Als im Porzellantiegel zu klar geschmolzenem Calciumchlorid in kleinen Portionen gepulverter Flussspath gesetzt wurde, löste er sich in beträchtlichen Mengen bis auf wenige verunreinigende Flocken mit Leichtigkeit auf. Die Abkühlung des Tiegels suchte man unter möglichster Vorsicht zu verlangsamen; man erhielt dann einen grauen Kuchen, der auf seiner Bruchfläche von mattglänzenden Spaltflächen mit braungrauer Farbe durchzogen war. Stückchen desselben zergingen schnell in Wasser, einen feinen zarten Rückstand lassend, der unter dem Mikroskop farblose, lamellare Krystalle, manchmal drusig zusammengelagert, zu erkennen gab.

Fig. 37.



Zuweilen waren die Krystalle grösser, dann aber unklar und meist ineinander verfilzt. Nur die dünnen kleinen Formen waren erkennbar, wie Fig. 37 darstellt. Bei der ausserordentlichen Kleinheit blieb es zweifelhaft, ob man es mit einem Körper des rhombischen oder monoklinen Systems zu thun hatte; auf alle Fälle leuchtete aus den gemachten Beobachtungen ein, dass Krystalle eines anderen als des regulären Systems bei der Krystallisation des Flussspathes aus einer Lösung von Chlorcalcium vorliegen, der Flussspath daher als dimorph anzusehen ist. Ein schwacher Lichtschein zwischen

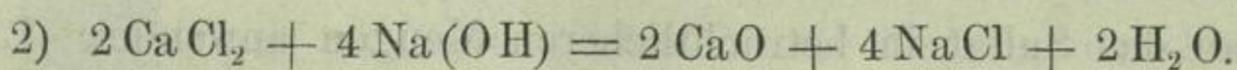
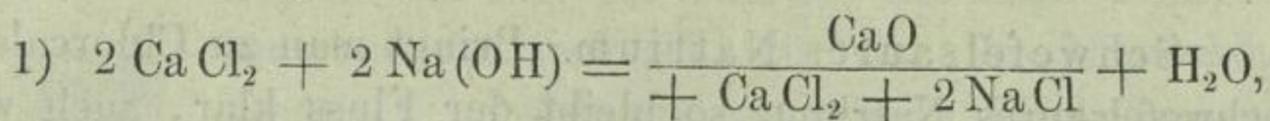
gekreuzten Nicols, der übrigens wegen der Dünne nicht stärker zu erwarten war, bestätigte diese Ansicht.

Obschon die ausgeschiedene unlösliche Verbindung nur aus Flussspath bestehen konnte, so wurde sie zur Bestätigung doch noch auf Fluor geprüft und die Existenz desselben mit Sicherheit an der ätzenden Wirkung auf Glas erkannt.

Verhalten der Oxyde zu Calciumchlorid.

Natriumoxyd. Setzt man zum Fluss von Chlorcalcium in kleinen Mengen Natriumoxydhydrat, so entwickelt sich zunächst Wasserdampf des Hydrats, dann gelangen weisse Flocken in der Masse zur Abscheidung, die sich bald wieder auflösen. Vermehrt man die Menge des Natriumoxyds über ein gewisses Maass hinaus, so tritt bald ein Zeitpunkt ein, wo die Aufnahme der abgeschiedenen Verbindung aufhört und dieselbe so voluminös wird, dass der flüssige Antheil der Schmelze ganz von ihr aufgesaugt wird. Wie wir sogleich sehen werden, ist Calciumoxyd in seinem entsprechenden Chlorid löslich; es wird deshalb das durch Umsetzung entstehende Calciumoxyd sich so lange wieder auflösen, als die Aufnahmecapacität des Calciumchlorids dies gestattet; später aber, wenn diese überschritten ist, bleibt das Oxyd suspendirt, macht den Tiegelinhalt zuerst breiig und lässt ihn schliesslich hart erscheinen.

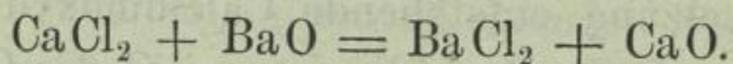
Diese Vorgänge sind leicht verständlich in folgenden beiden Formeln wiederzugeben:



Calciumoxyd. Wie schon bei den Resultaten des vorigen Versuches angeführt worden ist, wird von geschmolzenem Chlorcalcium das Calciumoxyd leicht und in nicht unbeträchtlicher Menge in Lösung genommen. Nach der langsam zu Ende geführten Erstarrung sieht man in der wachsartig durchscheinenden

Schmelzmasse nur wenige krystallinische Ausscheidungen. Der Versuch, die Grundmasse vom übrigen Theile durch absoluten Alkohol zu trennen, misslang vollkommen. Die gepulverte Schmelze in Alkohol gebettet, direct unter das Mikroskop gebracht, zeigte mehrere Arten von Krystallen, welche keine sicheren Schlussfolgerungen auf ihre Abstammung zuliessen. Ein anderes Mittel, die Trennung des ohne Zweifel krystallisirten Oxydes vom Chlorid zu erreichen, war dem Verfasser nicht erfindlich, so dass es nicht möglich war, an dieser Stelle die Krystallform des Calciumoxydes feststellen zu können, da alle wässerigen Löse-mittel das Calciumoxyd sofort in sein amorphes Hydrat über-führen.

Fügt man zur Chlorcalciumperle vor dem Löthrohr Bariumoxyd und erhitzt ziemlich stark, so trübt sich der Tropfen und wird unter Aufquellen hart und unschmelzbar; hält man hingegen die Temperatur der Perle ziemlich niedrig, so löst sich das Oxyd auf und liefert ein vollkommen wasserklares Product. Im letzteren Falle ist der Vorgang eine einfache Lösung $\left(\frac{\text{BaO}}{\text{CaCl}_2}\right)$, im ersteren dagegen findet eine Umlagerung statt:



Das Calciumoxyd vergrößert hierbei sein Volumen so beträchtlich, dass es das Bariumchlorid aufsaugt und die Perle unschmelzbar erscheinen lässt.

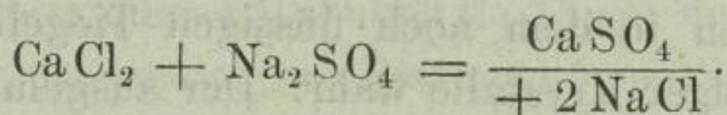
Verhalten der Sulfate zu Calciumchlorid.

Schwefelsaures Natrium. Bringt man zu Chlorcalcium schwefelsaures Natrium, so bleibt der Fluss klar, auch wenn man das Sulfat in beträchtlicheren Mengen anwendet. Laugt man nach allmählicher Erkaltung mit Wasser aus, so findet man den Rückstand bei Beobachtung unter dem Mikroskop aus denselben blätterigen, lamellaren Krystallisationsproducten, wie sie nachher beim Calciumsulfat beschrieben werden, zusammengesetzt. Es ist wohl kaum zu erwähnen, dass die Krystalle nicht etwa erst bei der Behandlung durch Wasser sich gebildet

Calciumsulfatkrystalle aus Calciumchloridlösung. 43

haben können, also auf feurigem Wege die Substanzen nebeneinander bestehen geblieben sind, denn in einem solchen Falle ist, wie Verfasser constatirte, die sich isolirende Verbindung so ausserordentlich feinpulverig und unentwirrbar, dass von einem Erkennen der Form, selbst bei stärksten Vergrösserungen, nicht die Rede sein kann.

Hiernach findet zwischen den beiden genannten Salzen die Reaction statt:



Schwefelsaures Calcium in schmelzendes Chlorcalcium in kleinen Portionen eingeworfen, löste sich vollkommen ruhig in beträchtlicher Menge auf zu einer klaren Flüssigkeit und

Fig. 38.



Fig. 39.

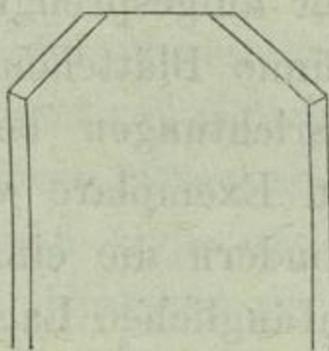
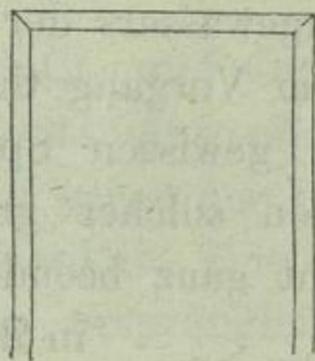
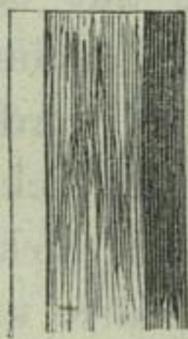


Fig. 40.



erkaltete zu einem weissen krystallinischen Kuchen, der durch Auslaugen mit Wasser rasch zerfiel, und unter dem Mikroskop

Fig. 41.



grosse, wasserklare, dünne rhombische Krystalle, Fig. 38 bis Fig. 41, lieferte. Die Lage derselben im Präparat senkrecht zur Axe des Mikroskops gestattete, soweit mikroskopische Winkelmessungen genau sein können, die Neigung der Kante von P zu derjenigen von ∞P auf etwa 43° festzustellen. So scharf und vollkommen die Krystalle auch sonst ausgebildet waren, so selten waren im Allgemeinen gute Endflächen zu finden. Das Prä-

parat wurde meist von Bruchstücken feiner und breiter Lamellen zusammengesetzt, welche mehrere Spaltungsrichtungen wahr-

44 Schwefelsaures Barium zu Calciumchlorid.

nehmen liessen. Einzelne dickere, lange, rhombische Säulen hatten, wo bei ihnen überhaupt eine regelmässige Endbegrenzung vorhanden war, gerade Endflächen, wie in Fig. 41.

Zwischen gekreuzten Nicols lieferten alle diese Krystalle die schönsten Polarisationserscheinungen, wie sie selten unter dem Mikroskop in reicherer Farbenpracht zu beobachten sind.

Schwefelsaures Barium löste man in ganz gleicher Art wie soeben beschrieben worden ist; schon während der Erkaltung nahm man in dem noch flüssigen Tiegelinhalt das Anschliessen spiessiger Krystalle wahr. Der ausgelaugte Rückstand liess unter dem Mikroskop ausserordentlich zahlreiche Krystallbruchstücke von lamellarer Anordnung und mehreren Spaltungsrichtungen, die den vorigen ähnlich schienen, erkennen.

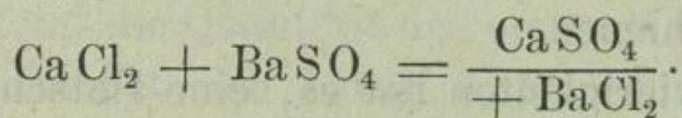
Nach dem Aussehen verschiedener Fragmente machte es den Eindruck, als wenn in einem grösseren ursprünglichen Krystall Chlorcalcium eingeschlossen und später unter Zutritt des Laugewassers der Körper aufgesprengt worden wäre, bei welchem Vorgang theils dünne Blättchen, theils gröbere Stücke von gewissen Spaltungsrichtungen begränzt, erübrigen. An vielen solcher grösseren Exemplare war die Zertrümmerung nicht ganz beendigt, sondern die einzelnen Lamellen hingen

Fig. 42.

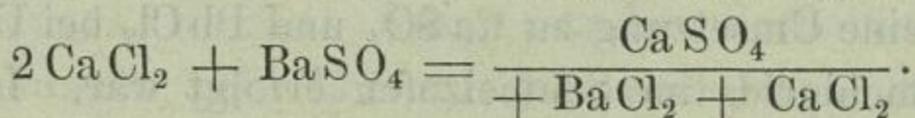


in ihrer anfänglichen Lagerung noch lose zusammen und waren nur am Ende in kaum zu verkennender Weise aufgeblättert. An diesen so erübrigenden Körpern von meist parallelepipedischer Gestalt waren mehrfach geneigte Flächen zu bemerken und sogar kleinere Exemplare mit einspringenden Ecken nicht selten. Die gut entwickelten Formen sind den vorher bei Calciumsulfat besprochenen ganz ähnlich; sie werden durch Fig. 42, welche mit einspringenden Ecken und nach der Längsrichtung in der Mitte wesentlich dicker entwickelt war, ergänzt. Im Uebrigen liess die Schärfe und Gleichmässigkeit der Begränzungsflächen zu wünschen übrig, indem mehrfach Mangel und Ueberschuss an Substanz in den verschiedenen Partien zu bemerken war.

Betreffs der chemischen Zusammensetzung der krystallinen Verbindung, braucht man nur an das früher in der chemischen Technik gebräuchlich gewesene Verfahren zur Erzeugung von Chlorbarium aus Schwerspath, indem man letzteres Mineral mit Chlorcalcium zusammenschmolz, zu erinnern, um den Beweis für die Umsetzung der beiden Salze zu liefern:



In dem vorliegenden Falle blieb im Tiegel noch überschüssiges Chlorcalcium vorhanden, welches noch leicht in die Gleichung sich einführen lässt. Sie nimmt hierdurch die Gestalt an:



Die Uebereinstimmung der Krystallkörper hier und der direct durch Zusatz von Calciumsulfat zu Calciumchlorid entstehenden, bestätigt die durch die Gleichung ausgesprochenen Thatsachen vollkommen.

Würde man die beiden Verbindungen BaCl_2 und CaSO_4 längere Zeit mit Wasser und womöglich noch unter Anwendung von Wärme zusammenwirken lassen, so müsste, wegen der Löslichkeitsverschiedenheit von Gyps und Bariumsulfat, eine der obigen entgegengesetzte Umlagerung zu den ursprünglichen Verbindungen wieder vor sich gehen. Wenn unter den hier eingehaltenen Verhältnissen diese Rückwandlung nicht stattgefunden hat, oder vielmehr, wie die erwähnte geringe Unvollkommenheit der Krystalle beweist, nur in geringem Grade erfolgt ist, so liegt dies wohl einerseits an der Leichtlöslichkeit und schnellen Entfernbareit des Calcium- und Bariumchlorids, andererseits an den verhältnissmässig grossen Krystallexemplaren, zu deren Zerstörung längere Zeit erforderlich sein würde.

Bleisulfat. Als man nach demselben Verfahren wie vorher Bleisulfat behandelte, stiess es während der Erhitzung weisse, dicke Nebel aus, und löste sich in weit geringerer Menge als die früheren Sulfate. Nach sorgfältig geregelter langsamer Erstarrung und Auslaugen mit Wasser, betrachtete man den resultirenden Brei unter dem Mikroskop. Der Hauptsache nach

waren die tafelartigen Krystalle klar und scharf und den soeben unter Bariumsulfat besprochenen Krystallen von Calciumsulfat sehr ähnlich; ausser diesen liessen sich andere kleinere Formen, wie sie in Fig. 1 bis 4 (S. 8) abgebildet worden sind, erkennen, die, obschon sie den ersteren in ihrer krystallographischen Combination nicht unähnlich waren, doch einen anderen Typus zu repräsentiren schienen.

Einige Schwierigkeiten bot es, eine Entscheidung über die Zusammensetzung der im Fluss ausgeschiedenen Verbindungen zu fällen. Es war die Möglichkeit vorhanden, dass sich einerseits aus dem flüssigen Chlorid Bleisulfat isolirt hatte, oder andererseits eine Umsetzung zu CaSO_4 und PbCl_2 bei Ueberschuss des Calciumchlorids im Schmelzofen erfolgt war. Im ersteren Falle hätte die Behandlung mit Wasser keine löslichen Bleiverbindungen dem Schmelzkuchen entziehen können; da dies jedoch, wie ein entsprechender Versuch erwies, der Fall war, so musste Bleichlorid entstanden sein. Der Rückstand konnte durch längeres Kochen mit viel Wasser jedoch nicht zur Lösung gebracht werden, sondern wies bei nachheriger Betrachtung unter dem Mikroskop ganz die gleichen Krystalle, wie sie beschrieben wurden, auf; er gab, vor dem Löthrohr auf Kohle reducirt, ein Bleikügelchen. Die Extraction von Bleichlorid durch Wasser und die Existenz des Bleisulfats in grossen Krystallen deutet darauf hin, dass beide fraglichen Vorgänge neben einander verlaufen und in der Schmelze PbCl_2 , PbSO_4 , CaSO_4 und CaCl_2 enthalten waren; jedenfalls macht die Verschiedenheit der unter dem Mikroskop wahrgenommenen Formen diesen Fall wohl wahrscheinlich und ebenso ist der während des Schmelzens ausgestossene Rauch wohl ein untrügliches Zeichen, dass Bleichlorid in mehr oder weniger grosser Menge gegenwärtig war.

Verhalten der Carbonate zu Calciumchlorid.

Natriumcarbonat. Aehnlich, wie vorher schon unter dem Natriumoxydhydrat erwähnt wurde, verhält sich die Soda

zu Calciumchlorid, nur fehlt hier selbstverständlich die aus dem Hydrat herrührende stürmische Entwicklung von Wasserdampf; an deren Stelle fand sich eine geringe, aus der Umsetzung zu Calciumcarbonat resultirende Kohlensäureentwicklung. Sonst bleibt die Flüssigkeit bei mässigen Mengen der Soda klar und das kohlen saure Calcium löst sich im überschüssigen Chlorid leicht auf; übersteigt die Quantität des ersteren das Löslichkeitsmaximum, so entbindet sich heftig Kohlensäure und das frei werdende Calciumoxyd saugt in seiner voluminösen Form die Flüssigkeit auf: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaCl} + \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Calciumcarbonat. Schon aus dem Verhalten der vorigen Verbindungen geht hervor, dass auch das Carbonat des Calciums im entsprechenden Chlorid löslich ist, und in der That stellte es sich heraus, als man in die geschmolzene, im Platintiegel befindliche Lösemasse rein krystallisirten Kalkspath eintrug, derselbe bei nicht zu hoher Temperatur vollkommen und klar mit ganz geringer Gasentwicklung in erheblicher Quantität aufgenommen wurde; nur durfte man nicht versuchen, die Menge des Carbonats übermässig zu steigern, denn dann wurde durch die Anwendung höherer Hitzegrade die Gasentbindung zu lebhaft und es fand sich theilweise Calciumoxyd im Fluss. Liess man den Tiegelinhalt allmählich abkühlen, so blieb er noch weit unter dem Schmelzpunkt des Chlorcalciums flüssig und erstarrte später erst bei verhältnissmässig niedrigerer Temperatur zu einer krystallinischen Masse.

Nach der Behandlung mit Wasser fanden sich unter dem Mikroskop grösstentheils Krystallbrocken, welche sowenig wie die vollständigen Exemplare scharf umgränzt und mit ebenen Seitenflächen ausgestattet waren, sondern vielfach vom Wachsen herrührende Unebenheiten aufwiesen. Nichtsdestoweniger konnte man mit Sicherheit Krystalle von der in Fig. 46 (S. 48) dargestellten rhombischen Form erkennen; dieselben verkürzten sich häufig so sehr, dass sie fast genau sechseckigen gleichseitigen Tafeln mit scheinbar combinirter hexagonaler Doppelpyramide ähnlich sahen, eine Täuschung, welche durch die auffällig

geringe Winkelabweichung vom regelmässigen Sechseck noch erhöht wurde.

Einiges Interesse boten die hierher gehörigen Entwicklungsformen der Krystalle, welche zwar nicht in so zahlreichen und verschieden weit in der Ausbildung vorangeschrittenen Exemplaren vorhanden waren, dass es gelungen wäre, dem Wachsthum so genau nachzugehen wie Strontiumcarbonat, aus kochsalziger Schmelze dargestellt, dies gestattete.

Immerhin konnte man wesentliche Verschiedenheiten in der Aufbauweise constatiren. Die Entwicklung der Krystalle geht hier von einem langen spiessigen Stiele aus, an dem sich seitlich geneigt gestellte fiederförmige Ansätze bilden (Fig. 43) und später zu Nebenkristallen der Art entwickeln, dass rechts und links von der Mittelrippe der ganze Krystall aus solchen verwachsenen und mit einspringenden Ecken versehenen Formen besteht.

Die Enden des den ganzen Körper in zwei Hälften theilenden Mittelstieles laufen in Krystallecken aus (Fig. 44). Diese fügen sich an die Seitenexemplare in geeigneter Weise an und

Fig. 43.



Fig. 44.

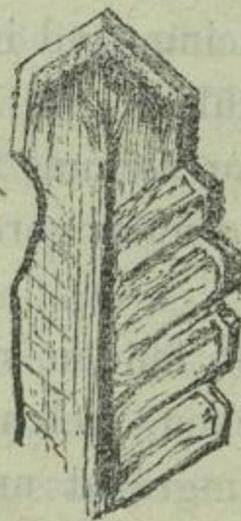


Fig. 45.



Fig. 46.



machen, nachdem neuere Substanzanlagerungen die einspringenden Winkel ausgefüllt haben, den Körper zu einem regelmässig begränzten. Doch lässt sich das ganze Wachsthum, wie an den Figuren 45 und 46 zu erkennen ist, noch an den auf den Seitenflächen vorhandenen geneigten Linien, die von den Nebenrippen des secundären Krystalls abstammten, verfolgen. Selbst die

besten gefundenen Exemplare waren nicht frei von einer gewissen Rauheit der Begränzungsebenen und liessen immer noch die Hauptrippe deutlich bemerken (Fig. 46). Häufig gewahrte man noch andere Unregelmässigkeiten, sie bestanden in sechseckigen löcherigen Eindrücken, die zwar nicht in der Länge der Seitenlinien, wohl aber in Linien und Winkeln, mit den Kanten des Hauptkrystalls correspondirten (Fig. 47). Im polarisirten Licht waren deutliche chromatische Lichterscheinungen zu bemerken.

Das mit Wasser gut ausgelaugte Krystallpulver löste sich unter heftigem Aufbrausen in Säuren zu einer klaren Flüssigkeit.

Bariumcarbonat. Ganz wie oben beschrieben wurde, führte man auch kohlensaures Barium in den Fluss von Calciumchlorid ein; es löste sich unter ganz denselben Erscheinungen

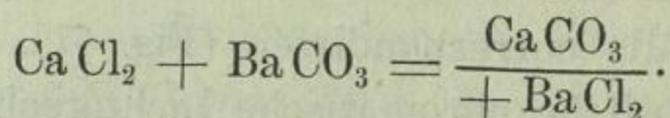
Fig. 47.



wie das vorige Carbonat, liess gleichfalls bei höherer Wärme Kohlensäure entweichen, und der Fluss blieb bei der Abkühlung bis zu einer noch weit unter der Rothgluth liegenden Temperatur flüssig. Hierbei zeigte sich die merkwürdige Thatsache, dass der leichtbewegliche Zustand der Flüssigkeit mit Abgabe der Wärme immer mehr sich verminderte und eine syrupartige Consistenz sich einstellte, welche es gestattete, kurze Fäden aus der Masse zu ziehen. Nach vollkommener Erkaltung und Entfernung des wasserlöslichen Antheiles des Schmelzkuchens zeigten sich den in Fig. 43 bis 47 dargestellten ähnliche Formen, in denselben Unvollkommenheiten mit rauhen Begränzungsflächen, nur mit zahlreicheren Eindrücken, die manchmal durch den Wegfall zweier gegenüberliegender Sechseckseiten in Rhomben übergingen. Ebenso häufig bemerkte man auch hier Krystalle mit Verkürzungen zu hexagonal scheinenden Formen.

Schott, Schmelzverbindungen.

Die chemische Prüfung liess im Lösewasser des Kuchens Barium neben überschüssig vorhandenem Calciumchlorid erkennen. Der Rückstand war hingegen frei von Barium und bestand nur noch aus Calciumcarbonat, wonach also hier, wie bei Bariumsulfat und Chlorcalcium, eine entsprechende Umlagerung im feurigen Fluss nach der Gleichung vor sich geht:



Der Witherit lässt sich demnach mit derselben Leichtigkeit wie Schwerspath unter Zuhülfenahme von Calciumchlorid in Bariumchlorid überführen. Aus dieser Reaction erklärt sich die fast völlige Uebereinstimmung in den Krystallformen der aus dieser und der vorigen Schmelzprobe erübrigenden Verbindungen; es scheint indessen, als wenn gewisse, in der Grundmasse vorhandenen Verbindungen — hier Bariumchlorid — geringe Aenderungen in der Art der Auswachsung veranlassen könnten. So ist es aus früheren Beobachtungen noch erinnerlich, dass der aus Chlorcalcium bei Vorhandensein von Bariumchlorid in Fig. 42 dargestellte Krystall von Calciumsulfat durch grössere Dicke in seiner Mitte und durch die Art der gezackten Bruchflächen verschieden von den rein aus Chlorcalcium entwachsenen ist. In ähnlicher Art sind auch hier zu beobachtende geringe Unterschiede, die weniger in der Form, als in der mikroskopischen Structur liegen, zu constatiren.

Kohlensaures Strontium. Unter denselben Beobachtungen, wie sie bei der Schmelzung des Calciumchlorids mit den beiden vorigen Carbonaten der alkalischen Erden gemacht wurden, erfolgte auch die Lösung des Strontiumcarbonats. Unter dem Mikroskop dagegen bestanden die Präparate meist aus Stücken von ganz dünnen, wasserklaren Krystallen, welche zwar häufig genug einzelne Flächenpaare erkennen liessen, aber nur so unvollständig, dass es nicht angängig war, sich ein zuverlässiges Krystallbild daraus zu construiren und mit Sicherheit zufällige, unregelmässige Bruchflächen von wirklichen, krystallographischen zu unterscheiden. Selten fanden sich erkenn-

bare Exemplare, die dann mit vielen anderen, mehr oder weniger gut entwickelten, parallel neben einander liegenden, verwachsen waren, wie Fig. 48 und Fig. 49. Erstere stellt die jüngere, die letztere die vollkommeneren Form dar. Die Gestalt der Individuen stimmt in den krystallographischen Combinationen überein mit derjenigen des kohlensauren Calciums, wie

Fig. 48.

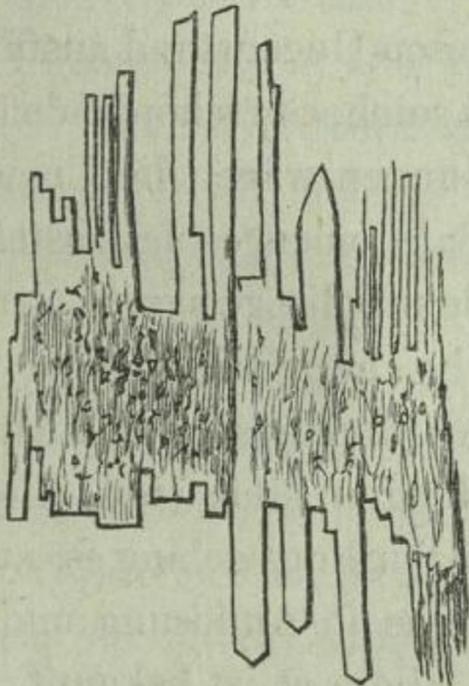
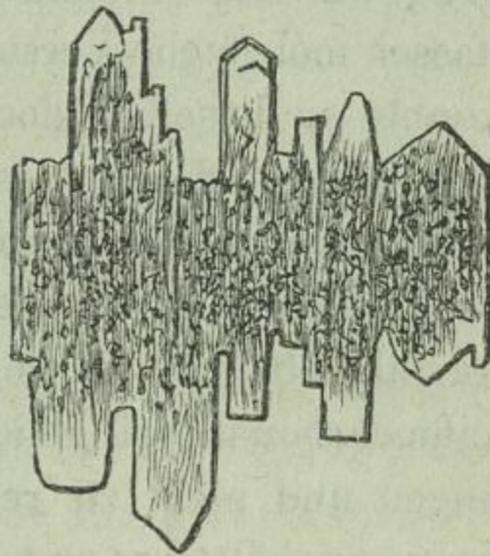


Fig. 49.



wir sie früher schon kennen gelernt hatten; nur waren die hier beobachteten wesentlich kleiner und zeichneten sich durch eine ausserordentliche Zerbrechlichkeit, die nicht nach bestimmten Spaltungsflächen, sondern unregelmässig erfolgte, aus. Wie an den ausgeführten Bildern zu erkennen ist, sind diese Körper hier in einer von der früheren verschiedenen Art und Weise aufgebaut worden, indem das Wachsthum unter Voraussendung vieler schnurgerader, feiner Stielchen von genau paralleler, ausserordentlich zarter Anordnung, die erst durch seitliche Beleuchtung und bei stärkeren Vergrösserungen (600 bis 800 mal) deutlich gemacht werden konnten, vor sich ging.

Die chemische Untersuchung lieferte den Nachweis, dass zwischen den zusammengetretenen Substanzen eine Umsetzung wie früher vor sich gegangen war.

52 Amorphismus einer Calciumchloridverbindung.

Gelegentlich der Schmelzversuche der Carbonate der alkalischen Erden mit Calciumchlorid, machte der Verfasser die höchst merkwürdige und auffällige Beobachtung, dass, wenn man am Oehre des Platindrahtes aus einer Lösung des Carbonats in Chlorcalcium eine Perle nimmt und im Bunsen'schen Brenner einen Theil der Kohlensäure entweichen lässt, sie dann vollständig amorph und glasartig erstarrt und nach völliger Erkaltung wie Glas in einzelne Stücke zerspringt. Obschon der Verfasser mehrfache Versuche über diesen Gegenstand ausführte, so konnte er dieselben doch nicht mit solcher erschöpfenden Genauigkeit behandeln, dass es ihm gelungen wäre, die Ursachen für das amorphe Erstarren dieses Salzgemenges festzustellen; doch constatirte er, dass nur Chlorcalcium die geeignete Grundmasse abgibt und in der Hauptsache nur Calciumoxyd und Calciumcarbonat bei gleichzeitigem Vorhandensein in nicht zu geringen und nicht zu reichlichen Mengen fähig sind, die Erstarrungsverhältnisse zu modificiren. Allerdings gelang es, ausser diesen beiden, noch andere Verbindungen in Auflösung und mit zur glasartigen Erhärtung zu bringen, allein es ist bekannt, dass geschmolzene amorphe Körper beträchtliche Mengen krystallisirender Substanz aufnehmen können, ohne sie bei beschleunigter Erstarrung wieder auskrystallisiren zu lassen. So war es nicht schwierig, unter vorsichtigem Zusatz von kohlen saurem Natrium zu Calciumchlorid, die amorphe Erstarrung bei schneller Erkaltung herzustellen, trotzdem Chlornatrium für den Erfolg hinderlich sein musste. Eine unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Versuche, bei denen übrigens die Schmelze wesentlich ihre Erhärtungstemperatur erniedrigte, war eine Beschleunigung der Erkaltung, welche sich leicht mittelst eines durch Blasen erzeugten Luftstromes erreichen liess. Unterliess man diese Vorsicht, so fanden sich, sowohl bei verzögerter Abkühlung, als auch bei langsamer Wiedererwärmung, Ausscheidungen krystallinischer Natur unter Trübung der Perle vor. Ebensowenig liess sich die fragliche Masse durch Erkaltung im Tiegel herstellen, sondern man musste, wenn man grössere amorphe Kuchen erzeugen wollte, durch Ausgiessen des Inhalts

in ein flaches Gefäss schnellen Temperatúrausgleich mit der äusseren Umgebung zu erreichen suchen. Der völligen Erhärtung ging hier, wie bei allen amorphen Körpern, ein eigenthümlicher Zustand erst syrupartiger, dann zähflüssiger Beschaffenheit, bei welcher man lange glasartige Fäden aus der Masse ziehen konnte, voraus. An der Luft überzog sich der amorphe Körper durch Wasseranziehung des Chlorcalciums sehr schnell mit einer trüben Schicht und zerfloss endlich zu einer milchigen Flüssigkeit, welche ganz wie die ursprüngliche Perle von Säuren unter Kohlensäureentbindung klar gelöst wurde. Die Substanz verhält sich in chemischer Richtung ganz gleich, ob man sie langsam und krystallinisch oder schnell und glasartig zur Abkühlung bringt; überhaupt konnte der Verfasser keine anderen charakteristischen Unterschiede als die in der Erstarungsform liegenden erkennen, so dass er der Ansicht hinneigt, es liege vielleicht eine rein physikalische Eigenschaft vor, welche den chemischen Charakter des Körpers nicht alterire; in ähnlicher Weise, wie solche Zustände von der arsenigen Säure bekannt sind. Unter Abschluss von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrte Proben der Masse hielten sich gut, liessen aber innerhalb einiger Monate keine Tendenz erkennen, den krystallinischen Zustand anzunehmen. Andere Versuche mit den verschiedensten im Schmelzfluss befindlichen Körpern vorgenommen, sie möglicherweise durch ganz plötzliche Erkaltung unter Abschrecken in Oel zu amorpher Gestaltung zu bringen, schlugen fehl.

Denkbar wäre es noch, dass hier eine dem Hornbleierz analoge Verbindung aus Chlorid, Carbonat und Oxyd vorläge.

Phosphorsaures Calcium. Trägt man dreibasisches phosphorsaures Calcium in Calciumchlorid, welches sich im Porzellantiegel auf dem Gebläse befindet, ein, so löst es sich mit Leichtigkeit so lange klar auf, bis die Gränze der Aufnahmefähigkeit für die vorhandene Temperatur erreicht ist. Das vom Auslaugen mit Wasser resultirende Pulver zeigte unter dem Mikroskop scharf ausgewachsene, kleine und wasserklare Krystalle, welche nur in einer Form auftraten und Rhomboëder zu

sein schienen. Selbstverständlich ist bei der Schwierigkeit der Krystallbeobachtungen mit Hülfe des Mikroskops die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die fraglichen Körper einfache monokline oder trikline Combinationen sind, welche nur im äusseren Habitus Aehnlichkeit mit der als möglich vermutheten Form haben; jedenfalls bewies aber eine wohl erkennbare chromatische Doppelbrechung, dass keine Verwechslung mit Würfeln vorlag. Das Krystallpulver wurde so lange mit Wasser gekocht, bis dieses keine Reaction mehr auf Chlor zeigte, also das anhängende Calciumchlorid vollständig entfernt war. Behandelte man dann das Pulver mit Salpetersäure, so löste es sich leicht auf, und die Flüssigkeit wies wieder einen starken Gehalt von Chlor auf. Diese im Krystall vorhandene Chlormenge, die ohne Fehl nur in Gestalt von Calciumchlorid existiren konnte, lässt es als ziemlich sicher erscheinen, dass phosphorsaures Calcium sich aus der Löse- und Grundmasse mit derjenigen Chloridmenge versehen hatte, mit welcher es als Apatit krystallisirt. Es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dass hier eine Verbindung vorlag, welche in chemischer Hinsicht mit dem genannten Mineral übereinstimmt. Da übrigens auch am Apatit Rhomboödercombinationen in einzelnen Fällen auftreten, so liesse sich daraus wohl die Möglichkeit der Krystallisation in der Hemiedrie des hexagonalen Systems erklären.

Bariumchlorid als lösende Grundmasse.

Das Bariumchlorid ist entschieden schwerer zur Verflüssigung zu bringen, als die früheren Lösemittel; man bedarf daher ausser der höchsten Gebläsewirkung noch eines um die Flamme gesetzten, die erzeugte Wärme zusammenhaltenden Thonmantels, damit die nöthigen Hitzegrade erreicht werden können.

Calciumfluorid. Setzt man zur geschmolzenen, auf dem Gebläse im Porzellantiegel befindlichen Bariumchloridgrund-

masse Calciumfluorid, so geht das letztere in reichlichen Mengen in Lösung unter Zurücklassung weniger, von Verunreinigung des Minerals herrührenden Flocken. Nach allmählicher, ruhig erfolgender Erkaltung erübrigte eine graue Masse, welche im Wasser innerhalb 24 Stunden zu einem feinen Pulver zerging. Unter dem Mikroskop bemerkte man wieder die reguläre Krystallisation in Octaëdern wie beim Kochsalz, doch waren die Individuen hier bei weitem nicht so schön und scharf zur Entwicklung gelangt, wie früher unter dem Natriumchlorid als Lösungsmittel gerühmt wurde. Wenn zwar die Wachsthumskörper weit weniger vollkommen waren und die lanzettförmigen Ansätze den octaëdrischen Typus weniger deutlich zur Anschauung brachten, so herrschte in sofern doch Uebereinstimmung, als die Octaëder in ganz derselben Weise mit wasserklaren, bläschenartigen, gleichmässig vertheilten, liegenden Einschlüssen versehen waren, die hier selbstverständlich mit Bariumchlorid gefüllt sein mussten.

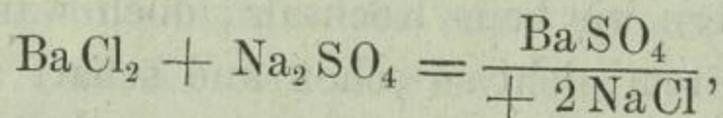
Im polarisirten Licht bemerkte man vereinzelte Exemplare in farbigem Schimmer, eine Erscheinung, die wohl nur auf die Einschlüsse von Bariumchlorid und nicht auf die Substanz des Krystalles zurückzuführen war. Das ausgewaschene Pulver vom Schmelzkuchen reagirte, wie vorauszusehen war, stark auf Fluor.

Verhalten des Bariumchlorides zu den Oxyden.

Den Oxyden gegenüber verhält sich auch das Chlorbarium indifferent; eine Ausnahme hiervon macht das Bariumoxyd, welches in der Perle leicht zu klarem Flusse aufgenommen wird, da indessen kein Mittel erfindlich war, durch welches man die Grundmasse nach der Erhärtung des Kuchens von dem wahrscheinlich in Krystallen zur Ausscheidung gelangenden Oxyde hätte trennen können, so verzichtete man von vornherein auf Erzeugung von grösseren Quantitäten dieses Flusses.

Verhalten der Sulfate zu Bariumchlorid.

Schwefelsaures Natrium setzt sich mit Bariumchlorid in gleicher Art zu Kochsalz und Bariumsulfat um wie in wässriger Lösung:



hier tritt nur deshalb nicht die Abscheidung eines Niederschlages ein, weil das gleichzeitig zur Entstehung gelangende Natriumchlorid mit dem noch übrigen Chlorbarium zur lösenden Grundmasse für das Bariumsulfat wird. Man erkennt diesen Vorgang mit Bestimmtheit an dem, nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibendem Pulver, welches unter dem Mikroskope grosse, ganz gleiche Krystalle von Bariumsulfat aufweist, wie sie von demselben Sulfat bereits bei Gelegenheit des Kochsalzes beschrieben worden sind. Es war nicht möglich, dass etwa die Krystallbildung erst bei Zutritt von Wasser vor sich gegangen wäre, denn dann bleibt ein unter dem Mikroskop nicht weiter zu zergliederndes äusserst feines Pulver übrig.

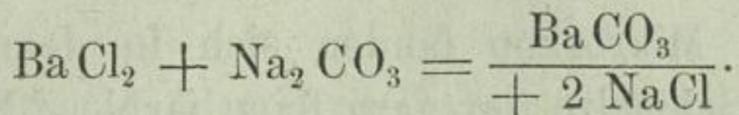
Schwefelsaures Barium in präcipitirter sowohl als auch in Form von Schwerspath, lieferte mit Bariumchlorid eine klare Flüssigkeit. Nach langsamer im Porzellantiegel zu Ende geführter Erstarrung laugte man den Kuchen mit Wasser aus und nahm in dem zurückbleibenden Pulver ganz dieselben scharfen, farblosen Krystalle von Bariumsulfat wahr, wie sie unter dem Kochsalz beschrieben und in Fig. 18 und 19 gezeichnet wurden.

Setzte man zu obiger feurig-flüssigen Lösung in der Perle am Platindraht ein Flitterchen Holzkohle, so wurde das Sulfat zu Sulfid, unter lebhafter Gasentwicklung, reducirt.

In ganz gleicher Weise, wie es soeben angeführt wurde, verhielt sich auch Calciumsulfat.

Mit nur geringen Abweichungen waren auch die Schmelzerscheinungen zwischen den Carbonaten der alkalischen Erden und Bariumchlorid ganz denjenigen gleich unter Calciumchlorid.

Natriumcarbonat schmolz mit Bariumchlorid zu einer klaren Perle ohne Gasentwicklung und setzte sich um nach der Gleichung:



Carbonate zu Bariumchlorid.

Calciumcarbonat durfte bei nicht zu hoher Temperatur des Flusses eingetragen werden, sonst wurde die unter allen Umständen auftretende Gasentwicklung so heftig, dass die sich ausscheidende Calciumoxydmenge den Fluss in seiner Beweglichkeit beeinträchtigte. Der Schmelzpunkt des Bariumchlorids liegt demnach zu hoch, um die Calcium- und Kohlensäureverbindung bestehen zu lassen. Man wird sich zwar noch gelegentlich des vorigen Flussmittels erinnern, dass Ba CO_3 und Ca Cl_2 zu Ba Cl_2 und Ca CO_3 umgesetzt wird, indessen war bei diesem Vorgang noch ein beträchtlicher Ueberschuss an Calciumchlorid vorhanden, welcher zusammen mit dem neugebildeten Bariumchlorid einen so wesentlich niedrigen Schmelzpunkt hat, dass Calciumcarbonat ohne nennenswerthe Gasentbindung bestehen kann.

Bariumcarbonat. Brachte man im Porzellantiegel Bariumcarbonat zu geschmolzenem Bariumchlorid, so löste sich ersteres ohne alle Schwierigkeiten und begann nur dann lebhaft Kohlensäure frei zu geben, wenn die Hitze des Gebläses aufs Höchste gesteigert wurde. Während der erfolgenden allmählichen Erhaltung begann die Absonderung des gelösten Salzes erst bei einer wesentlich unter dem Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunkt des Chlorids liegenden Temperatur, ganz wie schon früher mehrfach gefunden worden ist. In dieser Schmelze, wie bei den vorhergehenden, bei denen Bariumcarbonat aus Lösungsmitteln sich abschied, nahm man während der voranschreitenden Erhärtung eine Gasentwicklung wahr, welche den fertigen Kuchen mit zahlreichen Blasen durchsetzte und Veranlassung

wurde, dass die schon erhärtete Oberflächenkruste durchbrochen und grosse Blasen mit dem unteren, noch flüssigen Tiegelinhalt nach oben befördert wurden *).

Unter dem Mikroskop fanden sich in dem ausgelaugten Rückstand der Schmelze nur ganz feine farblose Nadelchen und auch diese waren nur bei 800- bis 1000maliger Vergrösserung, bei der ohnehin Krystallbeobachtungen schon schwer werden, zu sehen. Der Grund für die ungenügende Auswachsung der Kryställchen mag neben einer den kleinsten Substanztheilchen zuzuschreibenden schwachen Neigung zur Krystallisation, auch noch in der im Moment des Wachsens auftretenden Bewegung durch die erwähnte Gasentbindung begründet sein.

Von den übrigen als Grundmasse versuchten Chloriden, die meist nur Wiederholungen der früheren Resultate erwarten liessen, wurde nur noch Bleichlorid im Verhalten zu Bleisulfat geprüft und letzteres im Fluss des ersteren aufgelöst. Der Tiegelinhalt rauchte heftig während des Glühens und erstarrte zu einem schweren, weissen Kuchen, der auf seinem Bruch mit blossen Auge wahrnehmbare, glänzende Krystallflächen zeigte. Durch längere Behandlung mit Wasser löste sich das Chlorid auf und das körnige Pulver bestand unter dem Mikroskop aus sehr schönen, rhombischen Krystallen der Figuren 18 und 19, wie wir sie schon mehrfach, als den hier behandelten Sulfaten eigen, geschildert haben.

*) Auch bei Metallen ist eine Gasentbindung nicht selten während der Erhärtung. Man erinnere sich des Spratzens von Silber und Kupfer. Auch erstarrendes Roheisen und Stahl weisen diese Eigenthümlichkeit auf. Bei den Metallen führt sich die Erscheinung nachweislich auf Absorption von Gasen zurück, welche im flüssigen Bade in grösserer Menge festgehalten werden, als im festen Zustande. Die Differenz kommt natürlich zur Entbindung. Nicht unmöglich wäre es, dass bei den geschmolzenen Silicaten im Erdinneren ähnliche Vorgänge durch die allmähliche Zunahme der Erkaltung eintreten und die Gasexhalationen aus den Vulkanen auf Zustände dieser Art zurückgeführt werden könnten.

Natriumsulfat als Grundmasse.

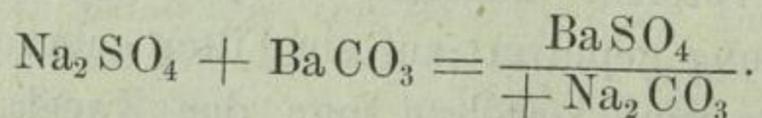
Das Verhalten der Erdalkalichloride zum Natriumsulfat haben wir schon früher kennen gelernt und gefunden, dass die Salze ihre Metalle austauschen, es soll daher an dieser Stelle nicht wieder darauf zurückgegriffen werden. Die Sulfate verdienen ebensowenig eine neue Behandlung, da auch sie sich im Natriumsulfat lösen und keinen Unterschied gegenüber den gelegentlich der früheren Lösungsmittel gemachten Erfahrungen erkennen liessen.

Hingegen werden wir im Folgenden einige Aufmerksamkeit den Erdcarbonaten in Beziehung auf ihr chemisches Verhalten zu dem schwefelsauren Natrium widmen; wir werden höchst interessante Umsetzungen kennen lernen, die in technisch-chemischer Richtung auf Beachtung Anspruch machen dürften.

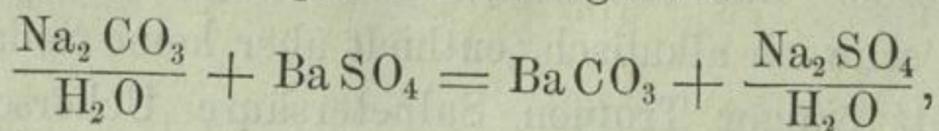
Vom kohlsauren Calcium ist bekannt, dass es nach dem Zusammenschmelzen mit Natriumsulfat und durch nachheriges Auslaugen mit Wasser kein Natriumcarbonat giebt. Noch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass im Schmelzfluss eine Wechselersetzung der beiden Substanzen wohl vor sich gehe, die aber durch die nachherige Behandlung mit Wasser wieder rückgängig gemacht werde, denn Gyps wird bekanntlich leicht von wässriger Sodalösung zersetzt. Von den beiden in Rede stehenden Salzen wurde daher ein Schmelzkuchen erzeugt, mit äusserster Vorsicht langsam erkalten gelassen und nach völliger Abkühlung gepulvert auf ein Filter gebracht. Mit der langsamen Erstarrung verfolgte man den Zweck, wenn etwa Gyps sich gebildet haben sollte, denselben zu möglichst gross ausgewachsenen Krystallindividuen sich entwickeln zu lassen, damit er eventuell von dem anwesenden Natriumcarbonat bei Zusatz von Wasser schwerer und langsamer angegriffen und zersetzt werde. Das mit Wasser überlaugte Pulver reagierte zwar noch schwach alkalisch, enthielt aber keine Soda und gab nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure Ueberschuss von

Säure. Der Rückstand löste sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen und hinterliess einen geringen Rest von möglicherweise in Spuren gebildeten Gyps. Das Ergebniss dieses Versuches steht vollkommen im Einklang mit der unter dem Kochsalz constatirten Umsetzung zwischen Gyps und Natriumcarbonat im Schmelzfluss zu Calciumcarbonat und Natriumsulfat.

Kohlensaures Barium. Anders verhält sich Bariumcarbonat, wenn man es, auf nassem Wege bereitet, zu geschmolzenem Natriumsulfat im Porzellantiegel in solcher Menge setzte, dass seine Quantität nicht ausreichte, um alles Natriumsulfat bei eventueller Umsetzung in Beschlag zu nehmen; es löste sich in reichlicher Menge ohne Gasentwicklung zu einem klaren Fluss und erstarrte zu einem weissen, krystallinischen Kuchen. Nachdem man denselben zerkleinert hatte, zerfiel er in kochendem Wasser, ein dichtes, weisses Pulver zurücklassend. Das stark alkalisch reagirende Filtrat brauste mit Säuren heftig und liess noch von überschüssig zur Schmelze zugesetztem Natriumsulfat, Schwefelsäure nachweisen. Der Rückstand (das weisse Pulver) wurde so lange ausgewaschen, bis rothes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wurde. Dann behandelte man ihn mit Salpetersäure, durch welche wohl eine spurenweise Entwicklung von Kohlensäure hervorgerufen wurde, die ihn aber sonst ganz unverändert liess. Unter dem Mikroskop erkannte man die vielfach schon erwähnten rhombischen Krystalle von Bariumsulfat. Somit kann über den bei der Schmelzung stattfindenden Vorgang zwischen den fraglichen Substanzen kein Zweifel mehr herrschen:



Natriumsulfat und Bariumcarbonat setzen sich um zu Natriumcarbonat und Bariumsulfat. Wir sehen, dass in feurigen Flüssigkeiten in umgekehrter Richtung die Wirkung zwischen den beiden Salzen erfolgt, als auf wässerigem Wege. Auf der wässerigen Umsetzungsweise:



Umsetzung von Natriumsulfat und Bariumcarbonat. 61

beruht jedenfalls die oben erwähnte spurenweise Kohlensäureentwicklung und Rückwandlung des Erdsulfates in sein Carbonat durch die Behandlung mit Wasser *).

Aus der analytischen Chemie ist es bekannt, dass in natürlich vorkommenden Gemengen von Sulfaten alkalischer Erden leicht die Trennung von Barium durch Behandlung mit einer kalten Sodalösung, welche die schwefelsauren Salze des Calciums und Strontiums in Carbonat verwandelt, vorgenommen werden kann. Andauerndes Kochen mit Sodalaugue ändert jedoch auch fein gepulverten Schwerspath allmählich, gefällttes schwefelsaures Barium hingegen mit ziemlicher Leichtigkeit um. Bei diesen Vorgängen kommt es hiernach wohl wesentlich auf die äussere Form, in welcher das Sulfat der Sodalaugue präsentirt wird, an. Wenn daher in dem vorhin studirten Falle der Umwandlung in Carbonat auf pyrochemischem Wege, trotzdem eine stundenlange Berührung mit Wasser stattfand, nur eine spurenweise Rückwandlung vor sich ging, so ist dies ein Beweis dafür, dass die aus der Schmelze sich isolirenden Krystalle von Baryt verhältnissmässig widerstandsfähig und der Aufschliessung mit Sodalaugue wenig geneigt sind, ein Umstand, zu welchem zunächst wohl die Grösse und Vollkommenheit der entwickelten Individuen die Ursache sein wird.

Die soeben constatirte Umsetzung wurde weiter, um die Möglichkeit ihrer Anwendung in der Technik zu prüfen, in grösseren Mengen unter Zugrundelegung von Witherit geprüft; man brachte zu diesem Zweck annähernd äquivalente Quantitäten von 142 g. Natriumsulfat und 200 g. 98procentigen gepulverten Witherit im hessischen Tiegel zusammen und liess sie im Koksfeuer schnell zur Schmelzung gelangen; hierbei traten fortwährend in beträchtlicher Zahl grosse Blasen von Kohlensäure an

*) Das auf die beschriebene Weise zur Entstehung gelangende Krystallpulver von schwefelsaurem Barium ist leicht in schmelzendem Kochsalz zur Lösung zu bringen, was nach früheren Erfahrungen bei natürlichem Schwerspath keineswegs der Fall ist; es scheint übrigens, als wenn die Reduction dieser Verbindung durch Kohle in kochsalziger Lösung leicht erfolgte.

62 Verhalten des Flusses bei kurzer Schmelzdauer.

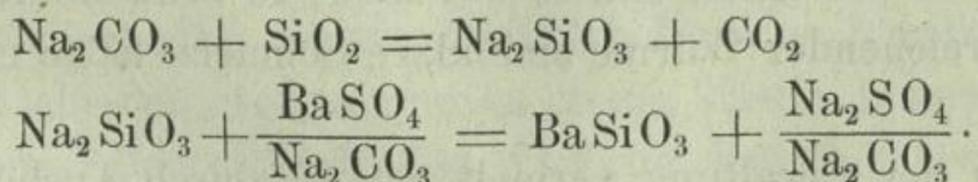
die Oberfläche. Nachdem die Masse bei gelinder Temperatur etwa 10 bis 15 Minuten im Fluss war, wurde ein Theil des Tiegelinhalts sofort ausgegossen und schnell zur Erkaltung gebracht; den Rest liess man im Tiegel selbst ruhiger abkühlen. Die in beiden Fällen resultirende dichte, dunkelgraue Schmelze wurde zerkleinert, mit heissem Wasser ausgelaugt. Das Filtrat war grünlich gefärbt, brauste mit Säuren heftig auf und reagirte noch auf Schwefelsäure. Das vom Auslaugen erübrigende Pulver gab mit Säuren eine lebhafte Gasentwicklung und liess beträchtliche Mengen schwefelsauren Bariums zurück. Hiernach sind also Antheile der ursprünglich angewandten Verbindungen in nicht zersetzter Form zurückgeblieben, wobei die schnellere oder langsamere Abkühlung nicht von irgend welchem Einfluss gewesen war.

Bei der kurzen Dauer der Schmelzung und der dabei angewandten geringen Hitze, war nicht zu entscheiden, ob etwa die ganze Reaction nur unvollkommen verlief, oder ob etwa die beiden angegebenen Umstände der völligen Wechselersetzung hindernd im Wege gestanden hatten. Man wiederholte deshalb den Versuch unter ganz gleichen Umständen, nur mit dem Unterschiede, dass der Tiegel längere Zeit und bei höherer Temperatur dem Koksfeuer ausgesetzt blieb. War vorher der Fluss bis auf angehende mittlere Rothgluth gelangt, so steigerte man jetzt die Hitze bis auf helle Gluth; hierbei zeigte die Gasentwicklung aber eine beträchtliche Zunahme und an den herausgenommenen Proben gewahrte man Absonderungen in fester Form und entsprechende Abnahme des Flüssigkeitsgrades. Nach der Abkühlung erhielt man einen mit blasigen Räumen durchsetzten wesentlich heller gefärbten Kuchen als vorher. Mit warmem Wasser ausgelaugt, war das Filtrat grünlich gefärbt wie vorher und brauste heftig mit Säuren auf. Eine beträchtliche Schwefelsäurereaction belehrte darüber, dass immer noch unzersetztes schwefelsaures Natrium zurückgeblieben war.

Ein von den früheren Erfahrungen abweichendes Verhalten zeigte die Form des unlöslichen Rückstandes; derselbe verblieb, trotzdem man ihn häufig mit kochendem Wasser wusch, in

Verhalten des Flusses bei längerer Schmelzdauer. 63

seiner ursprünglichen grobkörnigen Form, in welche man ihn zwecks Auslaugens durch Pulverisiren versetzt hatte, ohne, wie beim ersten Versuche im Porzellantiegel, zu feinem Pulver zu zerfallen. Man darf hiernach ein wasserunlösliches Bindemittel, welches die festen Schwerspathkryställchen mit einander vereinigt, vermuthen. Um sich hierüber Gewissheit zu verschaffen, behandelte man den Rückstand mit kalten verdünnten Säuren; er brauste nicht auf (Mangel an kohlen saurem Barium), sondern zerfiel sofort von jenen sandartigen Körnern zu einem feinen weissen Pulver von Bariumsulfat. In der benutzten Salzsäure konnte man nachher ein gelöstes Bariumsalz nachweisen. Wir haben somit zweifellos ein im Wasser unlösliches, durch verdünnte Salzsäure dagegen leicht zerstörbares Bariumsalz neben der ganzen Menge des Bariumsulfates vor uns, welches erstere zum Bindemittel des letzteren wird und die Entfernung des Alkalicarbonats erschweren dürfte. Prüft man das vorhin geschilderte Verhalten der Schmelze genauer, so gelangt man bald zu der Annahme, dass die in Wasser unlösliche Bariumverbindung auf Einwirkung der Tiegelwand und die kieseligen Beimischungen der Gangart des Witherits zurückzuführen sind. Es hat nichts Befremdliches, sich vorzustellen, dass jenes geschmolzene Alkali kieselige und thonige Antheile aus der Tiegelwand aufnimmt und an das gelöste Bariumsulfat unter Neubildung von schwefelsaurem Natrium überträgt. Zu dieser Art der Umsetzung wirkt die Unlöslichkeit der neugebildeten Bariumverbindung begünstigend und sie erklärt uns zugleich die unaufhörliche Gasentwicklung während der Schmelzung. Der zuletzt beschriebene Vorgang ist demgemäss in Beziehung auf das vorhandene kohlen saure Alkali als eine rückgängige Zersetzung zu bezeichnen, welche nach folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



In Wirklichkeit wird auch Thonerde mit in die Action eintreten, doch da ihr Einfluss mit demjenigen der Kieselsäure überein-

stimmen dürfte, so brauchen wir es in die Formel nicht mit aufzunehmen.

Handelt es sich um eine nutzbringende Verwerthung der vorstehend studirten Umsetzungen zwischen Bariumcarbonat und Natriumsulfat, zu Zwecken der Sodafabrikation, so müsste man vielleicht von dem gebräuchlichen kieselig-thonigen Ofenmaterial für die mit der Schmelze in Berührung befindlichen Theile wohl absehen und es dürfte sich der Einführung dieses Processes im Grossen eine ähnliche Schwierigkeit entgegensetzen, wie wir sie kürzlich bei dem neuen Eisen-Entphosphorungsverfahren nach Thomas-Gilchrist durch Einführung eines basischen Converterfutters glücklich beseitigt gesehen haben.

Schwefelsaures Kalium. Von nicht minder hohem Interesse als vorher ist es, zu prüfen, ob schwefelsaures Kalium in gleicher Art mit kohlsaurem Barium umgesetzt wird. Ein auf einer solchen Reaction zu begründendes technisches Verfahren dürfte um so grössere Wichtigkeit beanspruchen können, als der auf Potasche angewandte Leblanc'sche Sodaprocess, wegen der im Schmelzofen nothwendigen höheren Hitze, grössere Verluste des Kalkcarbonats an Kohlensäure und dem entsprechend sehr stark caustische Laugen liefert. Die grössere Beständigkeit des Bariumcarbonats in der Hitze liesse demnach seine Anwendung in sofern zweckmässiger erscheinen, als ein reineres Fabrikat von vornherein wohl erwartet werden dürfte. Bei den im Porzellantiegel vorgenommenen Versuchen zeigte es sich, dass die beiden Salze nur sehr schwer und nicht ganz vollständig mit der auf dem Gebläse zu erreichenden Hitze zum Verschmelzen gebracht werden konnten; doch liess sich an den verflüssigten Partien keine Kohlensäureentwicklung durch den Augenschein bemerken und es war nicht zu bezweifeln, dass im Falle ausreichender Wärme eine klare Schmelze hätte erübrigen müssen.

Nach der Erkaltung verhielt sich die durch Auslaugen des Schmelzproductes resultirende Lösung und der auf dem Filter verbleibende Rückstand ganz so, wie früher bei Gelegenheit des

Natriumsulfats schon beschrieben worden ist, nur war wegen der unzulänglichen Hitze eine nicht unbedeutliche Menge unzersetzten Bariumcarbonats mit schwefelsaurem Barium im Rückstande geblieben.

Geht nun auch aus diesen Erfahrungen hervor, dass für Kaliumsulfat in gleicher Weise wie bei Natriumsulfat die Umwandlung in Carbonat möglich ist, so muss es doch noch weiteren Versuchen über die Vorgänge bei diesem Process im Grossen vorbehalten bleiben darüber zu entscheiden, ob für die chemische Industrie ein Fortschritt daraus zu erwarten ist.

Strontiumcarbonat. Ein aus äquivalenten Mengen von Strontianit und Natriumsulfat zusammengesetztes Gemisch wurde im Porzellantiegel auf dem Gebläse zum Schmelzen erhitzt. Die Masse gerieth nicht schwer zum Fluss und enthielt nur wenige von Verunreinigungen des Minerals herrührende Flocken suspendirt. Durch Steigerung der Schmelzhitze begann eine schwache Kohlensäureentbindung. Mit dem Inhalt des Tiegels verfuhr man unter Behandlung mit heissem Wasser wie vorher. Das Filtrat reagirte schwach alkalisch — von Spuren Strontiumoxyds — und hatte im Uebrigen nur Natriumsulfat in Lösung. Der ausgewaschene Rückstand wurde unter starkem Aufbrausen von Salz- oder Salpetersäure vollständig gelöst.

Hierdurch würde der Beweis erbracht sein, dass Natriumcarbonat mit dem Carbonat des Strontiums sich im feurigen Fluss nicht in gleicher Art umsetzt wie mit kohlen-saurem Barium, wenn nicht noch der Möglichkeit Rechnung zu tragen wäre, dass nach geschehenem Schmelzvorgange durch Auslaugen mit heissem Wasser die ursprünglich erfolgte Reaction wieder rückgängig gemacht werden könne, in der Art, wie schon früher erwähnt wurde, dass Strontiumsulfat durch Sodalösung in sein Carbonat wieder umgewandelt wird. Um hierüber endgültig zu entscheiden, setzte man zu einem Theile des ursprünglichen Kuchens Salpetersäure. Die Wirkung derselben bestand in einer heftigen Kohlensäureentwicklung und in der Zurücklassung eines unlöslichen Restes, der in der Form des angewandten

Stückchens vom Schmelzkuchen erhalten blieb. Vergegenwärtigt man sich die beiden Möglichkeiten des Schmelzvorganges, so wird bei dem einen, wenn keine Umsetzung im Fluss stattfindet, die Wirkung der Säure darin bestehen, dass Strontiumcarbonat gelöst und vom gleichzeitig vorhandenen Natriumsulfat sofort wieder niedergeschlagen wird zu schwefelsaurem Strontium; bei der andern dagegen wird nur das Carbonat des Alkali gelöst und der Rückstand ist ebenfalls schwefelsaures Strontium. Während nun das eine Mal dieses letztere Salz das Product eines auf wässerigem Wege erzeugten Niederschlages, das andere Mal das Product einer ruhigen Krystallisation aus feurigem Fluss ist, so muss uns die Beobachtung des Salpetersäurerückstandes unter dem Mikroskop jeden Zweifel über die Bildungsweise des weissen Pulvers benehmen. Man gewahrte denn auch an einem aus dem Rückstande nach der Behandlung mit Salpetersäure präparirten Objecte ein ganz feines, unentwirrbares klumpig zusammengelagertes Pulver, welches einem anderen durch Uebergiessen von Strontiumcarbonat und Natriumsulfat mit Salpetersäure dargestellten Niederschlage vollkommen gleich sah. Dahingegen zeigte ein aus dem Rückstande vom Auslaugen mit Wasser herrührendes Präparat gut erkennbare, verhältnissmässig grosse Krystalle von Strontiumcarbonat. Das Resultat dieser Untersuchung bestätigt hiernach die frühere Vermuthung, dass Strontiumcarbonat nicht mit Natriumsulfat umgesetzt, sondern nur von ihm aufgelöst und in krystallinischer Form bei der Abkühlung wieder ausgeschieden wird.

Die Erdalkalicarbonate zeigen nach den vorstehend gemachten Studien gegenüber dem Natriumsulfat (beziehungsweise Kaliumsulfat) im Schmelzfluss ein verschiedenes Verhalten; während die Carbonate des Calciums und Strontiums vom Fluss ohne Weiteres aufgelöst und bei der Erstarrung wieder in derselben Verbindung abgeschieden werden, tauschen Bariumcarbonat und die Alkalisulfate die Metalle aus und liefern kohlen-saure Alkalien und Bariumsulfat, Verbindungen, welche fast ohne Verlust bestehen bleiben, auch wenn man sie zur Trennung mit heissem Wasser behandelt. Der letztere Umstand, dass die aus

einer feurigen Flüssigkeit sich formirende Bariumsulfatabscheidung von der während des Auslaugens gleichzeitig entstehenden wässerigen Soda- oder Potaschelösung nicht wieder in rückläufige Umsetzung gebracht wird, wie wir dies von den gewöhnlichen auf wässerigem Wege entstandenen Niederschlägen wissen, erklärt sich daraus, dass die Krystallisation aus feurigen Mitteln auch bei kurzer Erhärtungsdauer in grösseren und vollkommeneren Gestalten zu geschehen pflegt, als wenn eine Verbindung aus wässriger Lösung momentan niedergeschlagen wird.

Nach Ansicht des Verfassers dürfte es nicht schwer sein, auf obige Reaction gestützt, einen Fabrikationsbetrieb zur Erzeugung von Soda einzuführen, wenn es gelingt, die schon erwähnten technischen Schwierigkeiten zu beseitigen und eine zweckmässige Verwendungsart des Bariumsulfats zu erreichen. Zu diesem Zwecke würde es erforderlich sein, das Sulfat durch einen im Grossen anwendbaren Process in Bariumcarbonat wieder zurückzuführen. Der Weg hierzu ist durch die von G. Lunge (Dingl. Polyt. Journal 208, 137 und Hofmann's Bericht, S. 461) gemachten Vorschläge der Sodagewinnung durch Vermittelung von Bariumbicarbonat auf nassem Wege vorgezeichnet. Vielleicht würde es bei diesem Verfahren empfehlenswerth sein, statt die Reduction des Sulfats mit Kohlenstaub auf trockenem Wege, sie unter Vermittelung von lösendem Kochsalz in flüssigem Zustande vorzunehmen, da, wie schon vorhin angeführt worden ist, das aus obiger Umsetzung hervorgehende Bariumsulfat leicht in schmelzendem Kochsalz löslich ist. Sollte es gelingen, den Process in der angedeuteten Art durchzuführen, und den Schwefelwasserstoff von der Wiedergewinnung des Bariumcarbonats — für dessen Verwerthung in neuerer Zeit gute brauchbare Verfahren in Anwendung gebracht worden sind — in den Kreislauf der Stoffe zurückzuführen, so würde dem Leblanc-Process möglicherweise Concurrenz geschafft werden können und der grosse Nachtheil des Schwefelverlustes in der jetzigen Potasche- und Sodafabrikation nach Leblanc beseitigt werden.

Phosphorsaures Calcium bleibt, in den Fluss des schwefelsauren Natriums eingetragen, unverändert; dagegen

schien es nicht unmöglich zu sein, unter Zutritt von Kohle Natriumphosphat herstellen zu können; in derselben Art, wie beim Leblanc'schen Process das Natrium des Sulfats an das Carbonat übertragen wird. Da einem solchen Vorgange ausser dem wissenschaftlichen Interesse auch noch eine hinreichende technische Wichtigkeit beizumessen sein würde, um ihn einer Prüfung werth zu halten, so füllte man mit einem Gemenge von 120 g Na_2SO_4 , 75 g gemahlenen Phosphorit und 40 g Kohlepulver einen geräumigen hessischen Tiegel und setzte ihn einer allmählich steigenden, ziemlich heftigen Hitze aus. Der Inhalt begann bald nach der Schmelzung lebhaft Blasen aufzuwerfen, welche, an die Oberfläche tretend, sich sofort entzündeten. Als nach etwa einstündiger Wirkung des Feuers der Inhalt des Tiegels ruhiger geworden war, entfernte man ihn, laugte den erkalteten schwarzen Kuchen mit warmem Wasser aus und filtrirte. Das dickflüssige, von Natrium- und Eisensulfid schwarzgrüne Filtrat wurde mit Salpetersäure erwärmt und mit molybdän-saurem Ammon auf Phosphorsäure geprüft. Allein das Resultat war ein negatives; so dass aus diesem Ergebniss der Nachweis der Unmöglichkeit einer Wechselwirkung zwischen Natriumsulfat, Kohle und Phosphorit in der Art des Sodaprocesses nach Leblanc erwiesen ist.

Natriumcarbonat als Grundmasse.

Unter den als Grundmasse dienenden Chloriden und Sulfaten haben wir schon Gelegenheit gehabt, die Wirkungsweise des zugesetzten kohlsauren Natriums als Reagens kennen zu lernen; wenn sich zwar auch erwarten lässt, dass dieses Salz ein anderes Verhalten zeigt, ob man es als gelösten oder lösenden Antheil in Function bringt, so wollen wir uns an dieser

Stelle doch darauf beschränken, es nur mit den Carbonaten der alkalischen Erden in Verbindung zu setzen.

Calciumcarbonat. Im Platintiegel wurde trockene Soda zum Schmelzen erhitzt und zu der klaren Flüssigkeit kohlen-saures Calcium in reichlichen Mengen so lange zugefügt, bis es nur mit einigen Schwierigkeiten noch gelöst wurde. Entgegen den früheren Erfahrungen war bei dem hier gebrauchten Löse-mittel auch dann keine Kohlensäureentwicklung zu bemerken, wenn man den Tiegel zu heftiger Gluth gelangen liess, bei der im ungelösten Zustande schon der grösste Theil der Kohlen-säure hätte zur Entweichung gelangen müssen. Dies Verhalten lässt auf eine gewisse Verwandtschaftlichkeit der beiden Carbo-nate im feurigen Fluss, durch welche der Bestand der Erdcar-bonatverbindung gesichert wird, schliessen; freilich überdauert sie die spätere Erhärtung nicht, denn, wenn man die Schmelze nachher allmählich zur Krystallisation bringt und den wasser-löslichen Theil entfernt, so erübrigen unter dem Mikroskop die schönsten wasserklaren Rhomboëder. Wenn auch die Krystalle nur geringe räumliche Ausdehnung haben und von fast unmess-barer Kleinheit bis zu den grössten kaum 0,01 mm übersteigen, so sind sie nichts destoweniger so scharf und gut erkennbar, dass über ihre Gestalt kein Zweifel herrschen konnte. Mis Aus-nahme eines spitzen Rhomboëders, welches jedoch nicht mit aller Sicherheit erkannt werden konnte, liess sich nur die Grund-rhomboëderform R, wie sie bekanntlich leicht als Spaltungskörper von Kalkspath zu erhalten ist, wahrnehmen.

Ist nun auch die Mehrzahl der Krystalle in idealer Voll-kommenheit vorhanden, so sind doch wieder auch solche nicht selten, welche unter strenger Einhaltung der Winkelverhält-nisse kleine Unvollkommenheiten zeigen, indem sich, wie in Fig. 50 (a. f. S.) dargestellt worden ist, einestheils Mangel, andernteils Ueberfluss von Material in exact rhomboëdrischer Anordnung vorfand.

Eigentliche Wachsthumskörper, aus denen sichtbare Ueber-gänge von unvollkommenen zu polyedrisch begränzten Gestalten

70 Rhomboëdrische Krystallisation des CaCO_3 .

zu erkennen wären, fanden sich nicht; hingegen bemerkte man zahlreiche vereinzelte und in grösseren Complexen zusammengelagerte, runde, scheibenförmige Körper von geringem Durchmesser (0,005), welche gewöhnlich, Fig. 51a, b, c, innerhalb des

Fig. 50.

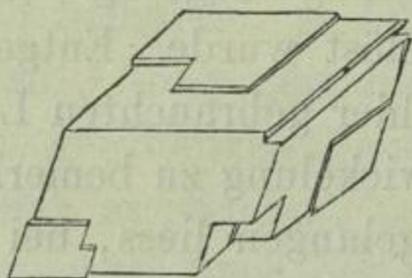
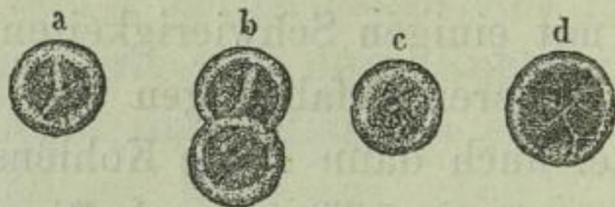


Fig. 51.



helleren Ringes des Centrums eine nicht ganz scharf erkennbare unbestimmte Zeichnung und kleinere neue Ringe, manchmal mit wolkigen Streifen, erkennen liess. Fig. 51 d wurde mit einem starken Objectiv bei etwa 1500 bis 1800maliger Vergrösserung aufgenommen. In ihr sehen wir eine vom Mittelpunkt ausgehende Anordnung kleinster sich verzweigender Arme, wie sie sich später beim Aufbau von spitzeren rhomboëdrischen Gebilden in salpetersaurem Calcium in grösserer Ausdehnung wiederfinden. Die gezeichneten Gestalten dürften mit den von Vogelsang, „Krystalliten“, Tafel XI, Fig. I, b und e, gezeichneten, welche auf nassem Wege durch Vermischen verdünnter Lösungen von Calciumchlorid und kohlensaurem Ammoniak unter dem Mikroskop erhalten wurden, in Form und Zusammensetzung identisch sein. Hier wie dort werden sie dann zur Entwicklung gelangen, wenn die Isolirung des Calciumcarbonats aus ganz dünnen Mitteln erfolgt; sei es nun, dass man von vornherein nur ganz dünne Lösungen zur Verwendung bringt, oder dass durch vorhergegangene Krystallisation gut entwickelter Körper der Gehalt an kohlensaurem Calcium so sehr vermindert wird, um regelrechte Substanzzusammenlagerungen nicht mehr zu gestatten.

Wie wohl vorauszusehen ist, war eine farbige doppelte Strahlenbrechung auch an den kleinen Krystallen gut zu erkennen.

Aus den vorstehenden Ergebnissen, verglichen mit denjenigen, die früher schon gelegentlich der Krystallisation von Cal-

ciumcarbonat erhalten wurden, geht hervor, dass dieser Verbindung auch auf feurig-flüssigem Wege ein Dimorphismus eigen ist. Wahrscheinlich dürfte hier die Qualität des Lösungsmittels von entscheidendem Einfluss sein.

Auch kohlsaures Barium konnte in beträchtlicher Menge unter denselben Erscheinungen, wie sie vorhin beschrieben wurden, in Natriumcarbonat zur Auflösung gebracht werden, ohne irgend welche Gasentwicklung zu verrathen. Die Erhärtung der Schmelze erfolgte bei wesentlich erniedrigter Temperatur und wurde nicht, wie dies früher mehrfach bei Abkühlung bariumcarbonathaltiger Lösungen erwähnt wurde, durch eine sich einstellende Gasentbindung gestört. Unter dem Mikroskop zeigte sich die rhombische Krystallform, theils in jener in Fig. 18 gezeichneten Gestalt, nur mit sichtbarlich anderen Winkelverhältnissen, als den Sulfaten der alkalischen Erden zukommen, und unter mehrfachem Auftreten des brachydiagonalen Domas, theils in den schon früher bei Gelegenheit des Kochsalzes beschriebenen Bariumcarbonatformen, Fig. 24 bis Fig. 30. Die Aufbauverhältnisse waren indessen etwas verschiedener Art, obschon auch hier ein Gerippe von annähernd parallelen Stielen, die meist nicht in einer Ebene lagen, die ersten Gebilde ausmachten, so fehlten jene Verdickungen am Ende und der spätere Substanzansatz erfolgte scheinbar gleichmässig um jeden einzelnen Stiel, unter Einhaltung der dem Krystall zukommenden Gestalt, wobei sich gleichfalls häufig hakenförmige Gebilde, wie in Fig. 28, als Mittelglieder einzufinden pflegten.

Strontiumcarbonat löste sich ebenso leicht auf wie die beiden vorigen Carbonate und erstarrte zu einem weissen krystallinischen Kuchen. Obschon Krystallkörper in grosser Zahl unter dem Mikroskop zu sehen waren, so war ihre Form keineswegs, wegen unebener und rundlicher Umgränzung, bestimmt zu erkennen. Einzelne Flächen und Bruchstücke wiesen auf die in Fig. 18 gezeichneten Combinationen hin; andererseits waren aber auch parallelfaserig und stängelig zusammengelagerte

Krystalliten mit domatischer Endbegrenzung vorhanden, welche an die feinstängelige parallele Anordnung der Individuen des natürlich sich findenden Strontianits erinnerten.

Uebrigens brausten die von der Behandlung mit Wasser erübrigenden Lösungsrückstände der drei Carbonate mit Säuren heftig auf und wurden zu klaren Flüssigkeiten bei hinreichendem Wasserzusatz gelöst.

Die Nitrate als Schmelzgrundmassen.

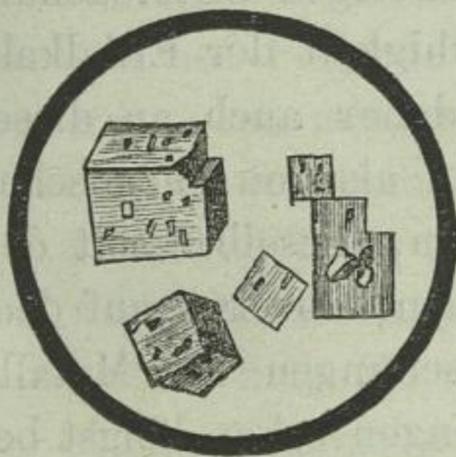
Eine reichhaltige Reihe zu lösenden Grundsubstanzen und Umsetzungen verwendbarer Verbindungen liefern die Nitrate, deren Leichtschmelzbarkeit bequeme Manipulationen und in vereinzelt Fällen die Feststellung der Lösecapazität, wenn auch bei unbestimmter Temperatur, gestattete. Hinderlich für genaue Prüfung mancher dieser Salze ist die nicht viele Grade über dem Schmelzpunkt beginnende Zersetzung, welche auch wohl Ursache zu sein scheint, dass die zur Untersuchung gelangenden Körper nicht in sehr grossen Mengen aufgenommen werden. Eine Ausnahme hiervon machen die alkalischen Nitrate, welche einen nicht unerheblichen Intervall zwischen Schmelzpunkt und beginnender Zersetzung aufweisen und demnach in der Quantität der aufnehmbaren Salze nicht vor den früheren Lösungsmitteln zurückstehen. Wir werden uns damit begnügen, nur wenige Nitrate aus der grossen Anzahl derselben herauszugreifen und auch mit diesen sollen nur insofern einige interessantere Verbindungs- und Reaktionsmöglichkeiten zur Untersuchung herangezogen werden, als es nothwendig ist, um sich von dem pyrochemischen Verhalten der Nitrate eine Vorstellung zu machen.



Kaliumnitrat als Lösemasse.

Natriumchlorid. Im Porzellantiegel fügte man zu geschmolzenem Kaliumnitrat trockenes Natriumchlorid in kleinen Portionen; anfangs wurde es leicht aufgenommen; später aber war es selbst bei höherer Wärme nur langsam zum Verschwinden zu bringen; erst als vereinzelte Zersetzungsblasen sich zu entwickeln begannen, gelangte auch der Rest noch zur Lösung. Die Sättigung musste bei der eingehaltenen Temperatur erreicht sein, denn sobald man nur auf einen Augenblick die Lampe entfernte, war eine sofortige Krystallisation in der Schmelze

Fig. 52.



bemerkbar. Man hatte dem Salpeter 66 Proc. seines Gewichts an NaCl zugesetzt*), mit welcher Zahl die Maximalgränze an aufnehmbarem Kochsalze erreicht sein dürfte, da bei stärkerer Flamme die Zersetzungsblasen heftiger wurden. Auf alle Fälle hatte man die Schmelzwärme des Kochsalzes noch nicht erreicht, somit kann nicht von einem Zusammenschmelzen, sondern

nur von einer Lösung des einen Salzes in dem andern die Rede sein.

Die Erstarrung der Schmelze wurde hier wie früher nach Möglichkeit verlangsamt. Um im resultirenden Kuchen eine Trennung der beiden im Wasser leicht löslichen Salze zu ermöglichen, behandelte man ihn mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kochsalz, welche bekanntlich die Fähigkeit besitzt, noch beträchtliche Mengen von Salpeter aufzunehmen.

*) Die Bestimmung der Lösecapacität geschah in der Weise, dass ein bestimmtes Gewicht des geschmolzenen Salpeters von einer abgewogenen Portion des zu lösenden Salzes so lange zugesetzt erhielt, bis es nicht mehr aufgenommen wurde oder bis schon Zersetzung des Salpeters eintrat. Die Gewichts-differenz zwischen der ursprünglichen Quantität und dem Rest gab annähernd die Menge des gelösten Salzes an.

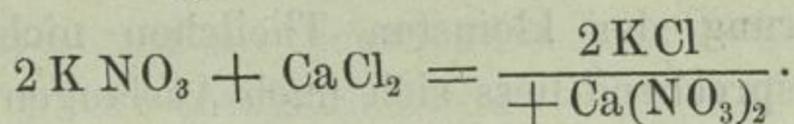
Nach hinreichend langer Digestion und späterem Auswaschen mit dieser Lösung gewährte man unter dem Mikroskop bei 100maliger Vergrößerung die in Fig. 52 (a. v. S.) dargestellten, ziemlich gut ausgebildeten farblosen Würfel, welche noch mit zahlreichen Einschlüssen aus dem Krystallisationsmittel von quadratischer, oblonger oder ganz unregelmässig scheinender Form durchsetzt waren. Gelegentlich des Studiums mikroskopischer Krystallgebilde in Salpeter wird sich später noch Gelegenheit finden, auf das Kochsalz zurückzukommen. An derselben Stelle werden wir noch das Verhalten anderer alkalischer Salze in salpetriger Lösung von krystallographischen Gesichtspunkten aus behandeln.

Calciumchlorid. Im Laufe der bisherigen Untersuchungen haben wir mehrfach die Reactionsfähigkeit der Erdalkalichloride schätzen gelernt und wollen daher auch an dieser Stelle, weniger vom krystallographischen als von chemischen Interesse geleitet, nicht unversucht lassen, dieselben mit den Nitraten zusammenzubringen, um zu sehen, ob etwa auf dem Wege der Schmelzung ähnliche Austauschungen der Metalle statt haben, wie dies in wässerigen Lösungen schon längst bekannt und in der Präparatenkunde praktisch angewandt worden ist. Bei diesen Prüfungen darf vor allen Dingen nicht vergessen werden, dass die Behandlung mit Wasser nach geschehener Schmelzung rückgängige oder andere als im Fluss verlaufende Reactionen veranlassen kann; man muss daher in der Deutung der Thatsachen hohe Vorsicht anwenden.

Bringt man im Porzellantiegel etwa gleiche Menge wasserfreien Calciumchlorids und Kaliumnitrats zur Verflüssigung, so bleibt die Schmelze vollkommen klar, unter Annahme eines wesentlich niedrigeren Schmelzpunktes, als dem Mittel aus den beiden Einzelverbindungen entsprechen würde. Nimmt man, wie dies bei den meisten vom Verfasser ausgeführten Versuchen geschehen ist, am Platindraht, der zu einem Oehr umgebogen worden ist, eine Probe, so erstarrt dieselbe amorph und glasartig, falls man die Abkühlung schleunig genug erfolgen lässt.

Ist der feste Zustand erreicht, so theilt sich die glasige Perle, wegen der ungleichen Ausdehnung am Drahte, durch Sprünge in zusammenhängend erhalten bleibende Stücke. Mässigte man die Erkaltungsschnelligkeit, so liessen sich in der Perle Krystallkörper erkennen, die je nach der Dauer der Erstarrung in Entwicklung und an Zahl graduell verschieden waren. Wenn die Entnahme der Probe mit einiger Vorsicht und Geschicklichkeit ausgeführt wurde, so dass sie als runde plane Scheibe, vom Draht umschlossen, resultirte, so liessen sich die Krystalle in der amorphen Grundmasse nach der Erkaltung mittelst hoher Vergrösserungen unter dem Mikroskop beobachten und als Würfel in vollkommener oder in krystallitisch unentwickelter Gestalt erkennen.

Man liess nunmehr den Tiegelinhalt zu ruhiger Erstarrung gelangen und behandelte ihn nach Pulverisirung zur Trennung von etwa vorhandenem salpetersaurem Calcium mit warmem Alkohol, in welchem bekanntlich das genannte Nitrat löslich ist. Da das Filtrat aus dieser Behandlung nach Verdampfung des Alkohols salpetersaures Calcium nachwies und der Rückstand unter dem Mikroskop vorwiegend aus Würfeln, ähnlich den in Fig. 52 abgebildeten, bestand, so ist das Vorhandensein von Kaliumchlorid nicht mehr zweifelhaft und damit die Bestätigung der ausgesprochenen Möglichkeit geliefert, dass zwischen dem in Rede stehenden Alkalinitrat und dem Chlorid des Calciums eine Umsetzung nach der Gleichung statt hat:



Fällung von Calciumcarbonat. Zu einer aus Kaliumnitrat und Calciumchlorid hergestellten Schmelze, in welcher das Calciumsalz nur in geringer Menge vorhanden war, und die nach den Ergebnissen des vorigen Versuches Calciumnitrat und Kaliumchlorid enthielt, gab man eine entsprechende Quantität Natriumcarbonat. Nach dem Eintritt des Letzteren in die Schmelze liess sich sofort eine starke milchige Trübung bemerken, welche durch weiteren Zusatz entsprechend vermehrt wurde

76 Fällung von schwefelsaurem Barium.

und unzweideutig auf ausgefälltes Calciumcarbonat hinwies. Nachdem man den Tiegelinhalt genügend ruhig hatte erkalten lassen, behandelte man ihn mit Wasser und betrachtete das erübrigende weisse Pulver unter dem Mikroskop. Das Präparat löste sich theilweise zu zallosen kleinen, scharfen, wasserklaren Rhomboëdern von Kalkspath, theils zu rundlichen, unbestimmt begränzten globulitisch scheinenden Substanzzusammenlagerungen auf, welche bei der Schnelligkeit des Isolirungsvorganges nicht zur vollen Entwicklung gelangen konnten und in einzelnen Exemplaren Aehnlichkeit mit den Primitivkörpern von Calciumcarbonat hatten, wie wir sie schon unter der Natriumcarbonatgrundmasse besprochen haben. Die Rhomboëder waren in Form und Aussehen den früheren ganz ähnlich, stellten also die Grund- und Spaltungsform des Kalkspathes dar.

Fällung von schwefelsaurem Barium. Fügte man zu einem geschmolzenen Gemenge von Kalisalpeter und Bariumchlorid, welches sich wahrscheinlich auch zu Bariumnitrat und Kaliumchlorid umsetzen dürfte, in kleinen Portionen schwefelsaures Natrium zu, so fand unter sofortiger Trübung in der anfänglich klaren Flüssigkeit eine Bildung von Bariumsulfat statt. Es ist nicht zu verwundern, dass unter solchen Umständen, bei denen die Isolirung des neugebildeten Sulfates sehr schnell von statten geht, eine gesetzmässige charakteristische Zusammenlagerung der kleinsten Theilchen nicht begünstigt wird; dem entsprechend liess sich nach Auslaugen mit Wasser aus dem gebildeten Niederschlage unter dem Mikroskop zwar noch eine körnige Form erkennen, aber bei der nothwendig werdenden starken Vergrösserung war eine nähere Definition nicht mehr möglich.

Um demnach für die Krystallisation günstigere Bedingungen zu erreichen, stellte man in gesonderten Tiegeln gesättigte Schmelzflüsse von BaCl_2 und KNO_3 und Na_2SO_4 und KNO_3 her; dann vereinigte man die beiden Flüssigkeiten und beobachtete später unter dem Mikroskop kleine blätterige Körper-

chen, welche bei Anwendung polarisirender Vorrichtungen trotz ihrer Kleinheit noch chromatische Erscheinungen aufwiesen.

Fällung von Bariumcarbonat. In ganz derselben Weise wie vorher trug man Natriumcarbonat in ein Gemenge von BaCl_2 und KNO_3 und erhielt, wie vorauszusehen war, eine Fällung von kohlensaurem Barium. Nach tüchtigem Auswaschen mit Wasser nahm man unter dem Mikroskop nur ganz ausserordentlich kleine Krystalle wahr, welche erst bei 800 maliger Vergrößerung deutlich genug wurden, um die schon früher für Bariumcarbonat gefundene Form erkennen zu lassen. Die Schärfe von Krystallbildern unter dem Mikroskop nimmt bei der genannten Vergrößerung schon so sehr ab, dass mit Sicherheit nicht zu constatiren war, ob die dachförmigen Endflächen die Gestalt hatten wie in Fig. 30, oder ob sie zugeschärft waren wie in Fig. 46. Das ausgelaugte Pulver wurde von verdünnter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung leicht klar aufgenommen.

Fällung von Bariumoxyd. Ebenso wie früher fällte man durch Zusatz von geschmolzenem Natriumhydroxyd zu BaCl_2 und KNO_3 Bariumoxyd. Auch dieses ist, wie die beiden vorigen durch Fällung erzeugten Bariumverbindungen, in der Grundmasse unlöslich und bildet ein weisses, flockiges, in der Schmelze suspendirtes Pulver. Zu einer Bestimmung der Krystallform des Oxydes konnte man nicht gelangen, da Wasser hier zur Trennung nicht zugänglich ist und ein sonstiges Lösemittel, welches Bariumoxyd nicht angreift, unerfindlich war.

Bleichlorid. Liess man im Porzellantiegel auf der Lampe salpetersaures Kalium zur Schmelzung gelangen und setzte Bleichlorid in kleinen Portionen zu, so löste sich dasselbe in beträchtlichen Mengen auf und erniedrigte, wie sich bei der späteren Abkühlung bemerken liess, den Erstarrungspunkt so beträchtlich, dass erst bei etwa 280° die Isolirung fester Körperchen begann. Nach fortgesetzter Mässigung der Wärme resultirte schliesslich ein schwerer weisser Kuchen, dessen nach

Behandlung mit Wasser zurückbleibendes Pulver unter dem Mikroskop feine klare, theils stängelige, theils breitere Krystalle von fast unkenntlicher Form zeigte; in einzelnen Exemplaren liessen sich Combinationen, wie die in Fig. 3 gezeichneten, wahrnehmen, nur gab eine grössere Länge und Dicke dem Krystall einen etwas verschiedenen Habitus. Der nach Auslaugen mit Wasser verbleibende voluminöse Rückstand entwickelte mit concentrirter Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure, wodurch sein Charakter als Bleichlorid bekundet und der Nachweis geführt wird, dass bei der Schmelzung der Salze nicht etwa ein Austausch der Metalle vor sich geht.

Die Nitrate der alkalischen Erden als Grundmasse.

Salpetersaures Calcium.

Wenn man salpetersaures Calcium im Porzellantiegel schmelzen will, so muss man in der Wärmezuführung einige Vorsicht anwenden, da wenig über dem Schmelzpunkt die Zersetzung des Salzes beginnt und sich durch Aufwerfen gelbbrauner Blasen zu erkennen giebt. Leitet man absichtlich durch Wärme eine Zerlegung des Salzes ein, so kommt das den entweichenden nitratischen Gasen entsprechende Oxyd nicht zur Isolirung, sondern wird sofort in Lösung genommen und dürfte in eben solcher Art, wie auf hydratischem Wege, zur Bildung basischer Nitrate Veranlassung geben. Brügelmann*) stellte, indem er die Zersetzung von den Nitraten der alkalischen Erden im Porzellantiegel oder Kolben durch fortwährend gesteigerte Wärme zu Ende führte, die entsprechenden Oxyde in Krystallform her und gelangte zu dem bemerkenswerthen Ergebniss,

*) Wiedemann's Annalen, Bd. II, S. 466 und Bd. IV, S. 277.

dass dieselben im regulären System (in Würfeln) krystallisiren. Verfasser versuchte in anderer Weise zum Resultat der Krystallisation zu gelangen und brachte geglühten Marmorkalk im Nitrat zur Lösung; aber nur eine längere Digestion war geeignet, ansehnlichere Mengen zur Aufnahme zu bringen. Liess man die Schmelze zur allmählichen Erstarrung gelangen und behandelte sie zur Entfernung des salpetersauren Calciums mit absolutem Alkohol, so blieb eine rein gallertartige Masse zurück, welche unter dem Mikroskop nicht aufzulösen war und in welcher man nur vereinzelte Krystalle von rhomboëdrischem Calciumcarbonat — das durch Absorption der Kohlensäure aus der Flamme zur Entstehung hat gelangen können — aufzufinden vermochte. Die Krystallisation des Kalkes kann demnach in der vermutheten Weise nicht erfolgen und es scheint, als wenn alles aufgenommene Oxyd mit dem Nitrat zu basischem Nitrat in Verbindung träte, ohne bei der Abkühlung wieder zur Isolirung zu gelangen. Durch die Behandlung mit Alkohol tritt indessen unter Trennung der Verbindung das einfache Nitrat wieder in Lösung und der Kalk bleibt in feinsten Vertheilung zurück. Bestätigung findet diese Vermuthung durch folgende Beobachtung. Bringt man durch länger andauernde Wirkung der Flamme im Porzellantiegel geschmolzenes salpetersaures Calcium zur allmählichen Zersetzung, so löst sich das Oxyd anfangs klar in dem Nitrat auf. Nimmt man am Oehr des Platindrahtes beständig Proben aus dem Tiegel, so tritt nach einiger Zeit ein Moment ein, in welchem die Perle nicht mehr krystallinisch, sondern amorph erstarrt und die Eigenschaft annimmt, vor der Erhärtung jenen fadenziehenden syrupartigen Zustand zu passiren, den man an den amorphen Borax- und Phosphorsalzperlen gewohnt ist. Führt man die Zersetzung dann noch weiter fort, so zeigten die entnommenen Probeperlen zuerst äusserst feine, mit blossen Auge in der Perle staubartig aussehende Kryställchen, die mit weiterer Wärmewirkung immer mehr zunahmen und wohl ohne Fehl Calciumoxyd gewesen sein dürften, welches nicht mehr gelöst wurde, sondern in Krystallen sich zusammenlagerte. Schliesslich nahmen die Ausscheidungs-

körper derartig überhand, dass die Perle opac und der Inhalt des Tiegels durch die Entfernung der nitratischen Antheile erst breiig und dann fest und krystallinisch wurde. Wir haben somit auf diese Weise die Entwicklung der Calciumoxydkrystalle in einer basisch-nitratischen Grundmasse verfolgt.

Früher schon haben wir einen ähnlichen Einfluss von Calciumoxyd auf seine lösende Grundmasse — Calciumchlorid — zu constatiren gehabt, freilich bei Gegenwart von Calciumcarbonat; doch will es dem Verfasser dünken, als wenn diese Erscheinungen in verwandtschaftlicher Beziehung ständen. Ueberdenkt man die Entstehung des oben beschriebenen amorphen Körpers nochmals, so dürfte es kaum zweifelhaft sein, dass ein Calciumoxynitrat von bestimmter Zusammensetzung die Grundlage für die amorphe Verbindung abgegeben haben dürfte. Uebrigens ist es noch aus dem Anfange dieses Kapitels erinnerlich, dass auch Calciumnitrat in Gegenwart von Kaliumchlorid, welches durch Zusammenschmelzen von Kaliumnitrat mit Calciumchlorid erhalten war, ohne dass eine Zersetzung des Nitrats vorausgegangen wäre, eine amorphe Schmelze von niedrigem Schmelzpunkt lieferte. Somit ist nicht allein Calciumoxyd dazu fähig den Amorphismus der Verbindung zu veranlassen, sondern es scheint, als wenn die Gegenwart bestimmter Salze ausreichte, um die krystallinische Erstarrungsart zu beseitigen, denn im letzteren Falle konnte kaum von einer Verbindung des Alkalichlorids mit dem Nitrat die Rede sein, da sich bei richtig geleiteter Erhärtung, ohne die amorphe Grundmasse zu alteriren, würfelförmige Krystalle des Chloralkalis abschieden.

So verlockend der behandelte Gegenstand zur Weiteruntersuchung auch sein mochte, wurde es vom Verfasser doch vorgezogen, dem anfänglich zur Behandlung gestellten Thema nicht ungetreu zu werden und lieber ihn für eine spätere separate Untersuchung aufzuheben, als sich hier schon in specielleren Fragen zu ergehen.

Das Calciumsulfat ist im geschmolzenen Nitrat desselben Metalles nicht zur Auflösung zu bringen; eine aus den

beiden Verbindungen hergestellte Schmelze blieb trübe, auch nur bei schwachem Zusatz der ersteren und hinterliess nach Auslaugen mit Wasser Gyps in derselben präcipitirten Form, in welcher man ihn zur Verwendung gebracht hatte.

Calciumcarbonat. Mehr Verwandtschaftlichkeit zeigte sich für das kohlenaure Calcium; denn wenn man gepulverten Kalkspath dem Nitratflusse zusetzte, gelangte das Mineral zwar nicht in sehr beträchtlicher, wohl aber in recht gut bemerkbarer Menge zur Aufnahme, einen kleinen unveränderten Rest zurücklassend. Als man den ruhig abgekühlten Kuchen mit Wasser behandelte, erübrigte ein feines loses Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge sehr verschieden ausgebildeter Krystalle mit rhomboëdrischem Habitus darstellte und bemerkenswerthe, in den verschiedensten Stadien des Aufbaues begriffene Entwicklungskörper zu erkennen gab. Zunächst fand man in mässiger Ausdehnung das früher mehrfach beobachtete, scharf ausgeprägte, normale Spaltungs- und Grundrhomboëder, neben diesem zwei spitzere Formen, die nach dem Augenmaass $2R$ und $4R$ zu sein schienen; dann, wie uns Fig. 58 (a. f. S.) zeigt, eine aus einem sehr spitzen, mit einem stumpfen Rhomboëder hervorgehende Combination, welche auch am natürlichen Kalkspath vorkommt und ganz, wie die schon genannten einfachen Gestalten, wohl entwickelt und in scharfen Umrissen sich präsentirte.

In den Figuren 53 bis 59 (a. f. S.) sind einige Typen der grösstentheils die Präparate ausmachenden Wachstumsgebilde des Calciumcarbonats dargestellt. Charakteristische und gut bildlich zur Anschauung zu bringende Exemplare sind verhältnissmässig selten, da theils die äusseren Partien einen tieferen Einblick in den Zusammenhang erschwerten, theils die grössere Dicke dieser Gebilde die Betrachtung unter dem Mikroskop benachtheiligte. Die Mehrzahl der einer genauen Beobachtung zugänglichen hieher gehörigen Krystallembrionen enthielten als Kern ein mehr oder weniger spitzes, leicht kenntliches Rhomboëder, von welchem in der Richtung der Hauptaxe gerad-

82 Krystalliten des rhomboëdr. Calciumcarbonats.

linige für sich cylindrisch scheinende Fortsätze von nicht sehr grosser Länge ausgingen und sich in gleichmässigen Abständen verdickten, um dann die Form einer dem Primitivkrystall entsprechenden nicht ganz correcten Hauptaxenecke anzunehmen, siehe Fig. 54. Andere, ähnlich diesen ersteren gestaltete, theils

Fig. 53.



Fig. 54.



Fig. 55.



Fig. 56.



Fig. 57.

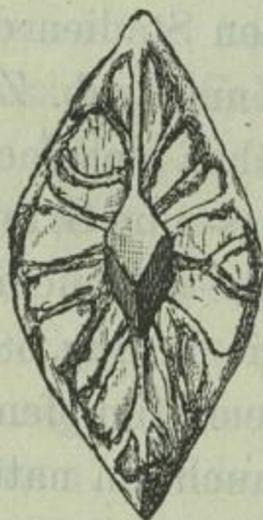


Fig. 58.

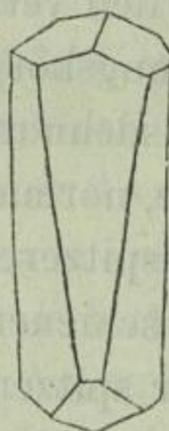


Fig. 59.



geradlinige, theils krumme Stäbchen zweigen sich in divergenter Richtung vom Primitivkrystall ab und lassen in den meisten Fällen eine ganz dünne, schwach sichtbare Haut, ähnlich wie bei den Gypskrystalliten aus Kochsalz schon erwähnt wurde, ausgespannt. Es gelang nicht, mit Sicherheit festzustellen, ob diese gewissermaassen ein Gerippe des Krystalls ausmachenden Stielchen in bestimmter Ebene liegen und ob diese Ebenen etwa, wie es fast den Anschein hatte, durch die Nebenecken oder durch die krystallographischen Nebenaxen verliefen; auf alle Fälle sammelte sich an den Enden der mehrerwähnten Stäbe, in verschiedenen Höhen liegend, Substanz an, so dass es schien, als wenn hierdurch Ecken aufgebaut worden wären. Dann schien es, als wenn die von oben nach unten führenden Aussen-

stäbe für den späteren Krystall Kanten gäben und gewissermaassen das Skelet eines dem ersten Körper mehrfach an Grösse übertreffenden neuen darstellten. Die Umgränzungslinien des neuen Krystalls waren grösstentheils nach aussen etwas durchgebogen, wie an den Figuren zu erkennen ist. Ob nun etwa diese beschriebenen bis dahin entwickelten Krystalliten zu guten Krystallen sich entfalten würden, wenn im Uebrigen die Abkühlungsverhältnisse entsprechende gewesen wären, oder ob sie in verkrüppeltem Zustande geblieben wären, vermag man nicht ohne Weiteres zu entscheiden. Uebrigens ist für den Aufbau eines grösseren Rhomboëders die Präexistenz eines kleineren eingeschriebenen nicht eine nothwendige Bedingung; vielmehr kann, wie aus den Figuren 53 und 54 hervorgeht, ein rundlicher, in seiner Mitte dickerer Stab, ebenso wie ein vollendeter Krystall, als Anwachungscentrum dienen.

Wir werden in einem späteren, der Krystallogenesi im Schmelzfluss gewidmeten Capitel noch Gelegenheit haben, auf einen ähnlichen Fall von Umschreibung eines gut entwickelten Krystalls durch eine krystallitische Stäbchen-Gruppierung zurückzukommen und wollen uns daher hier mit diesen Erscheinungen nicht weiter befassen.

Salpetersaures Barium als Grundmasse.

Bariumoxyd. Unterwarf man Bariumnitrat der gleichen Behandlung, wie dies vorher beim Nitrat des Calcium schon beschrieben worden ist, indem man zu seinem Fluss Bariumoxyd fügte, so erfolgte zwar eine weit beträchtlichere Aufnahme des Oxydes, als bei dem vorigen Salze, doch gelang es nicht, sich über die Form, in welcher sich das BaO bei der Erstarrung ab-

sonderte, Klarheit zu verschaffen, da hier kein Lösungsmittel existirt, welches gestattete, die Grundmasse von den eingeschlossenen Krystallen zu trennen, ohne letztere zu zerstören, und ebensowenig kommt uns hier der Umstand einer glasartigen Erstarrung des geschmolzenen Oxynitrats, selbst bei beschleunigter Abkühlung, zu Hülfe. An Proben, die am Platindrahte aus der Schmelze entnommen wurden, liess sich vor der völligen Erhärtung mit Sicherheit die Isolirung von Krystallen in einer noch flüssigen Grundmasse constatiren; nur konnte von einer Benutzung des Mikroskops wegen der hohen Temperatur der Perle nicht die Rede sein.

Aus den vorhin citirten Arbeiten Brügelmann's ist erinnerlich, dass auch das Oxyd des Bariums aus seinem Nitrat durch fortgesetzte Erhitzung und Zersetzung in Würfelform erübrigt. Man dürfte nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass die ersten Mengen des entsprechend der Entwicklung der Nitrogase sich bildenden Oxydes vom Nitrat zur Entstehung eines Bariumoxynitrates in Anspruch genommen werden; dann aber, wenn durch ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss der Verwandtschaft zwischen Oxyd und Nitrat Genüge geleistet ist, beginnt eine Ausscheidung des ferner noch zur Bildung gelangenden Oxydes in Krystallen, welche aus einem anfänglich krystallitischen Zustande sich zu vollkommenen Gestalten entwickeln. Bestätigt wird diese Ansicht durch das Verhalten der Schmelzmasse: während anfangs am Platindraht entnommene Probeperlen klar waren, liessen die nach weiter vorangeschrittener Erhitzung betrachteten, Isolirungen von BaO-Krystallen erkennen, bevor die Erhärtung der Grundmasse erfolgte.

Kohlensaures Barium gelangt ebenfalls in dem in Rede stehenden Lösemittel unter Entwicklung geringer nitratischer Zersetzungsgase zur Aufnahme. Nach verzögerter Erkaltung der Schmelze und Behandlung des krystallinischen Kuchens mit Wasser bestand das erübrigende etwas gröbliche Pulver unter dem Mikroskop aus Krystallen, mit ganz denselben rhombischen Combinationen, wie wir sie schon früher, als den

Carbonaten der alkalischen Erden eigen, den Figuren 18, 23, 24, 25, 30 und 46 entsprechend, beschrieben haben. Die Individuen sind klar und schön ausgebildet; sie zerfallen erstens in kürzere dickere, wohl zur Auswachsung gelangte und sind dann den Bildern 18, 23 und 24 am ähnlichsten, zweitens in dünnere tafelförmige Krystalle, welche in den Figuren 30 und 46 zur Abbildung gelangt sind, — häufig, besonders in der letzten Form, nehmen sie, wenn die Länge gering ist, einen hexagonalen Typus an —, drittens in längere, sehr dünne lamellare Körper, welche theils regelmässig, theils in krumm verlaufenden Linien begränzt werden. Anfangs ist man versucht, die Lamellen für Spaltungsproducte grösserer Krystalle zu halten, da es indessen gelingt, nach einigem Suchen Wachsthumkörper zu finden, so überzeugt man sich bald, dass es selbstständig entwickelte Gebilde sein müssen. Richtiger dürfte es sein, in der durch die krystallischen Ausscheidungen fortwährend in ihrer Concentration sich ändernden Schmelzlösung die Ursache solcher, nicht das Wesen des Krystalls, sondern nur die Art der räumlichen Ausdehnung bedingenden Verschiedenheiten zu suchen. Es ist uns ja in der That schon gelungen, bei der Krystallisation von Bariumsulfat Einflüsse dieser Art beobachten zu können. Später werden wir in der Lage sein, solche die Krystallform bedingenden Concentrationsunterschiede der Lösung mit Sicherheit constatiren zu können. In den Figuren 60 bis 62 (a. f. S.) sind die Wachstumsformen solcher dünnster Täfelchen gezeichnet. Kann man das Wachsen zwar auch im Wesentlichen als verzweigt stäbchenförmiges bezeichnen, so liegt doch zwischen dieser und der früher gefundenen stabartigen Bauart von BaCO_3 aus NaCl -Lösung noch ein beträchtlicher Unterschied. Fig. 62 giebt das Bild einer dickeren Lamelle in halb ausgewachsenem Zustande, welche das Bestreben erkennen lässt, vorwiegend an den Seiten in der Richtung der Länge Material anzusetzen und gabelförmig gestaltete Enden zu bilden. Auch an den dickeren Körpern konnte man diese Tendenz, wie aus den Figuren 63 und 64 zu sehen ist, erkennen. Die letztere zeigt uns eine noch unausgefüllte Höhlung in der Längenrichtung des Krystalls.

Merkwürdig bleibt es, dass dieser Art krystallisirtes Bariumcarbonat keine blasigen Einschlüsse von Mutterlauge, auch

Fig. 60.

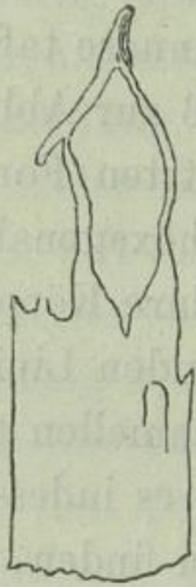


Fig. 61.

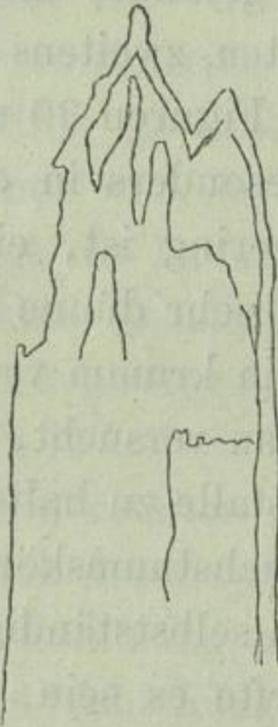


Fig. 62.

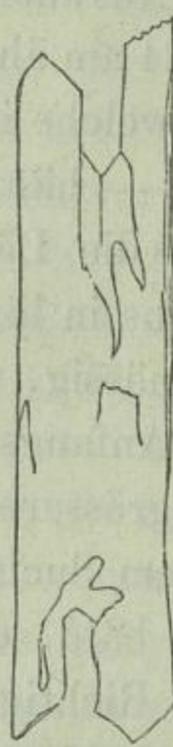


Fig. 63.

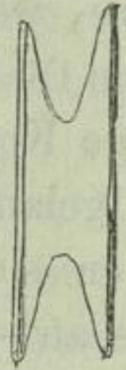
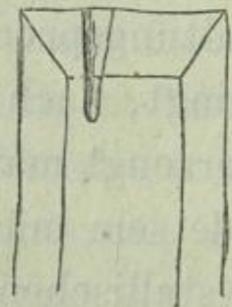


Fig. 64.



an den dickeren prismatischen Exemplaren, wie wir sie am Bariumcarbonat, welches aus Kochsalz krystallisirte, regelmässig zwischen den Domenflächen fanden, zu erkennen waren.

ÜBER DIE VERFOLGUNG

VON

MIKROKRYSTALLISATIONSVORGÄNGEN

IM

FEURIGEN FLUSS.

ÜBER DIE VERFOLGUNG

VON

MIKROKRYSSTALLISATIONSVORGÄNGEN

FEURIGEN FLUSS

Stellung der Aufgabe 99

Wir weisen typische Wachstumsformen je nach dem Grade ihrer Ausbildung in eine Reihe gebracht, in deren einem Ende der fortgeschrittene und an deren anderem Ende die primitivste Ausnahmungsform sich befindet. Hieraus lassen sich Schlüsse ziehen, wie die erwähnte Methode sich schon vor handliche Krystallgruppen anlagert. So instructiv nun auch wohl die folgende Beschreibung Untersuchungen konstant werden dürfte so können sie auch dann noch als ein Beispiel zur Aufhellung und Orientierung dienen.

Einleitende Bemerkungen und Beschreibung eines mikroskopischen Apparates zur Beobachtung der Krystallisationsvorgänge in feurigen Flüssigkeiten.

Mit dieser Arbeit ist nicht zu erwarten, dass die Krystallisationsformen, die wir hierin an den gegebenen Fällen

Wir haben in den vorstehenden Blättern unter den mehrfach beschriebenen und gezeichneten Wachstumsformen, wie wir sie als der Entwicklung polyëdrischer Gestalten vorausgehend und immer vollkommener sich entfaltend gesehen haben, sehr verschieden geartete und in ihrem Aufbau ganz merkwürdige Gebilde zu beobachten Gelegenheit gehabt. Lässt sich zwar auch nicht verkennen, dass manche Gruppen in chemischer Beziehung sich ähnelnder Verbindungen eine gewisse Gleichartigkeit in ihrem Baue zeigen, so sind doch andererseits im Allgemeinen derartige Verschiedenheiten in den sich präsentirenden Gesamtbildern dieser Uebergangskörper zu constatiren, dass es auch nicht annähernd gelingt, eine gesetzmässige Ordnung unter ihnen herzustellen. Wir sind sogar den Beweis noch schuldig geblieben, welche besonderen Umstände bei der Abkühlung für die Entstehung jener embryonalen Gebilde maassgebend waren; haben wir doch gesehen, dass unter ganz ähnlichen Erkaltungsbedingungen bei dem einen Körper wohlentwickelte Krystalle, bei dem anderen unvollkommen krystallitische Producte erübrigen.

In allen bisherigen Fällen, in denen auf diesen Gegenstand sich beziehende Thatsachen zur Beschreibung gelangten, hatten

wir gewisse typische Wachstumsformen je nach dem Grade ihrer Ausbildung in eine Reihe gebracht, an deren einem Ende der fertige Krystall, und an deren anderem Ende die primitivste Zusammenlagerungsform sich befand. Hieraus liessen sich Schlüsse ziehen, wie die erhärtende Materie sich an schon vorhandene Krystallgerippe anlagert. So instructiv nun auch wohl die Resultate dieser früheren Untersuchungen genannt werden dürfen, so können sie uns, auch wenn wir uns zunächst nur mit der Art des sichtbaren Aufbaues der unorganischen Materie befassen, und uns den Fragen nach der ursprünglichsten Molecularlagerung und den mit ihr im Zusammenhang stehenden physikalischen und chemischen Eigenschaften noch fern halten, keineswegs befriedigen.

Mit grosser Sicherheit ist wohl zu erwarten, dass die typischen Krystallitenformen, die wir bisher an der geringen Zahl untersuchter Substanzen zu constatiren hatten, keineswegs die einzig in der unorganischen Schmelzchemie existirenden sind, sondern dass wir bei geeignetem Weiterarbeiten noch auf Erscheinungen stossen werden, die uns neue Gesichtspunkte in den zur Erforschung vorgesetzten Fragen eröffnen. Vor allen Dingen dürfte es hiernach wünschenswerth erscheinen, den eigentlichen Krystallisationsvorgängen, soweit sie sich in sichtbaren Bewegungs- und Formveränderungen äussern, zu folgen. Dieser Aufgabe sollen die noch folgenden Blätter in Beziehung auf feurige Flüssigkeiten gewidmet werden, da gerade diesen bei den bisherigen, auf dem Wege praktischer Versuche das Ziel verfolgenden Arbeiten, den Kräften nachzuforschen, gemäss welchen beim Uebergang in den festen Aggregatzustand die Lagerung der kleinsten Theilchen erfolgt, noch wenig Beachtung geschenkt worden ist, trotzdem sie, wie schon im ersten Theile dieser Abhandlungen gezeigt worden ist, an charakteristischen Formen sehr reich sind.

Wir werden, um den bedeuteten Weg zu verfolgen, gewisse unorganische Salze in einer leicht zu verflüssigenden Schmelzverbindung lösen und sie in einem geeigneten Glasgefäss befindlich, bei allmählicher Abnahme der Wärme auf die Kry-

stallisationserscheinungen mit dem Mikroskop beobachten. Selbstverständlich sind nur solche Salze zur angeführten Anwendung als Lösemasse geeignet, welche sich leicht ohne Zersetzung zu erleiden verflüssigen lassen, und das Material des Gefäßes nicht angreifen. Besonders brauchbar erwiesen sich die Nitrate; obschon auch Chlorate und Chromate die nöthigen Eigenschaften besitzen dürften, so werden wir uns doch hauptsächlich nur mit den alkalischen Salzen der ersteren Art befassen.

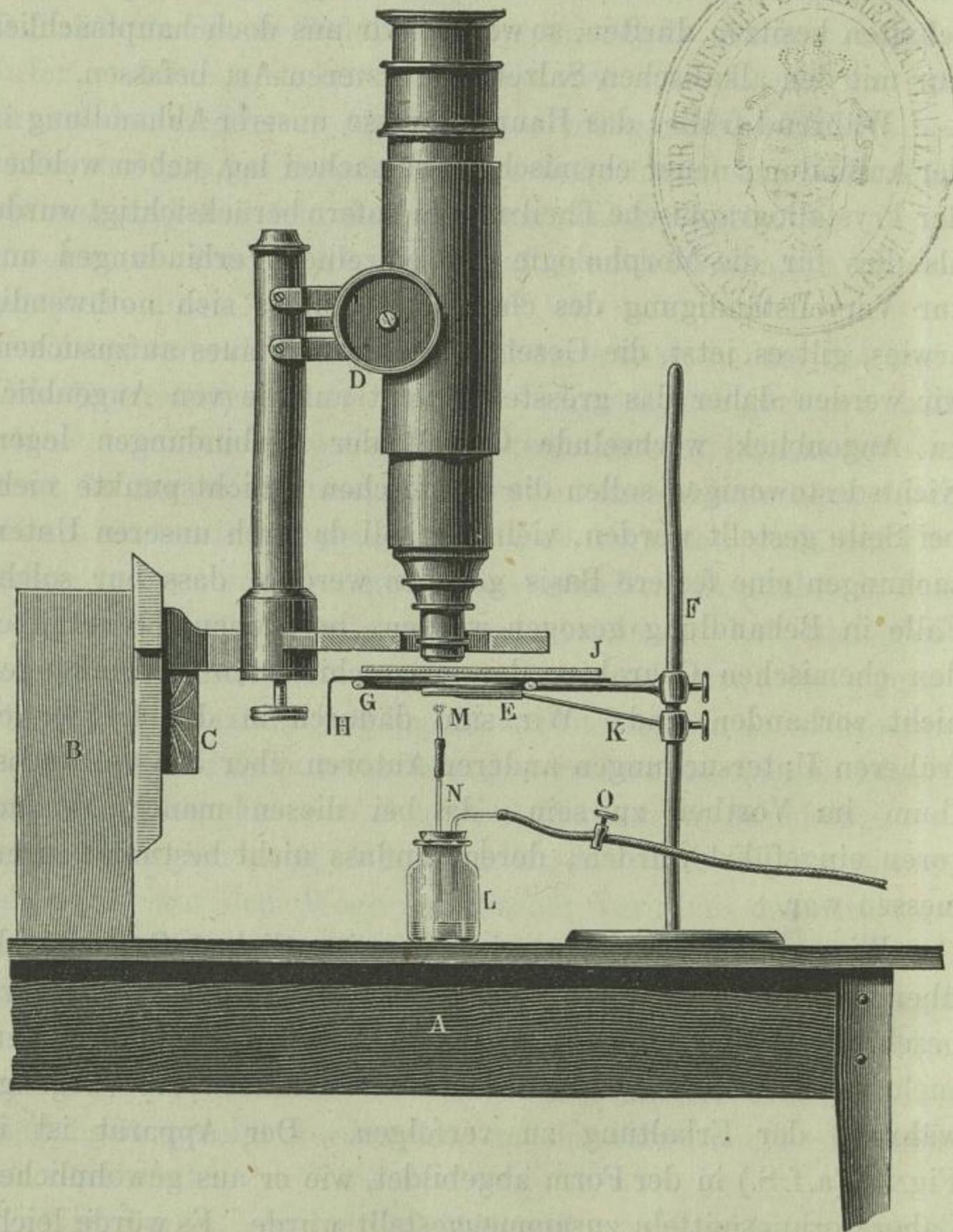
Während früher das Hauptinteresse unserer Abhandlung in der Auffindung neuer chemischer Thatsachen lag, neben welchen der krystallographische Theil nur in sofern berücksichtigt wurde, als dies für die Morphologie der einzelnen Verbindungen und zur Vervollständigung des chemischen Bildes sich nothwendig erwies, gilt es jetzt, die Gesetze des Krystallbaues aufzusuchen; wir werden daher das grösste Gewicht auf die von Augenblick zu Augenblick wechselnde Gestalt der Verbindungen legen. Nichtsdestoweniger sollen die chemischen Gesichtspunkte nicht bei Seite gestellt werden, vielmehr soll dadurch unseren Untersuchungen eine festere Basis gegeben werden, dass nur solche Fälle in Behandlung gezogen werden, bei denen Zweifel über den chemischen Charakter der ausgeschiedenen Verbindungen nicht vorhanden sind. Wir sind dadurch in der Lage, vor früheren Untersuchungen anderer Autoren über Krystallwachsthum im Vortheil zu sein, da bei diesen manchmal Factoren eingeführt wurden, deren Einfluss nicht bestimmt zu er-messen war.

Wir wollen nun, ehe wir zum eigentlichen Gegenstande übergehen, dazu schreiten, einen mikroskopischen Apparat zu beschreiben, wie der Verfasser ihn nach vielen fruchtlosen Versuchen construirt hat, um in den Schmelzflüssen die Vorgänge während der Erkaltung zu verfolgen. Der Apparat ist in Fig. 65 (a. f. S.) in der Form abgebildet, wie er aus gewöhnlichen Laboratoriumsmitteln zusammengestellt wurde. Es würde leicht möglich sein, wollte man die Hülfe des Mechanikers in Anspruch nehmen, ihn einfacher und in der Handhabung bequemer zu machen, doch ziehen wir die Wiedergabe der ursprünglichen

Combination vor, um zu zeigen, wie man ohne grosse Mühe mit vorhandenen Mitteln dem Gegenstande nahe treten kann.

Auf einem Tische *A* ist in verticaler Stellung ein massiver Holzklotz *B* und an diesem in bestimmtem Abstände eine quer-

Fig. 65.



laufende Leiste *C* befestigt. Die letztere, mit Tuch umwickelt, ist nur so weit vom Holzklotz entfernt, dass das zum Umlegen

engerichtete Mikroskop *D*, wenn man es wie in der Figur mit dem Hufeisen einklemmt, in sicherer Stellung sich hält. Dem Mikroskop gegenüber steht ein Stativ *F*, welches einen verstellbaren Ring *G* enthält; auf diesem befindet sich eine etwa 8mm rund durchlöchernte Kupferplatte *H* und über dieser eine Glasplatte *J*. Ferner enthält das Stativ noch einen verstellbaren Doppeldraht *K*, dessen Enden für die Aufnahme des Objectfläschchens *E* bestimmt und zum geeigneten Festhalten des Fläschchens zum Zweck der Federung aus einander gebogen sind. *L* ist die Beleuchtungs- und Heizlampe, welche aus einem Glasgefäß mit doppelt durchbohrtem Kork, dem Gaszuleitungsschlauch und der Glasröhre *N* besteht. Die letztere ist aus zwei mittelst Kautschukschlauch verbundener Stücke zusammengesetzt.

Die Benutzungsweise des Apparates ist unschwer zu erkennen. In dem Objectfläschchen *E*, mit dessen Fertigstellung wir uns sogleich noch näher befassen werden, befindet sich irgend eine der zu prüfenden Schmelzlösungen. Die zur Verflüssigung nothwendige Wärme wird geliefert von der unterstehenden Gasflamme, die wieder leicht in ihrer Wirkungsweise durch den Schraubquetschhahn *O* regulirt werden kann.

Die Aufgabe der Gasflamme besteht aber nicht allein in der Schmelzung des Objectfläschcheninhalts, sondern auch noch in der Abgabe des für die Beleuchtung nothwendigen Lichtes, sie darf daher, um ein Berussen des Glases zu vermeiden, nicht zu hoch gestellt werden. Um die Leuchtfähigkeit der Flamme zu erhöhen, giesst man in die Standflasche etwas Benzol. Mehrfach kommen aber Fälle vor, in denen bei der Abkühlung die Flamme so klein gestellt werden muss, dass ihre Leuchtkraft fast vollständig erlischt; unter solchen Umständen bediente sich der Verfasser einer aus dünnem Platindraht gefertigten in den Flammenkegel eingesetzten Spirale, welche immer selbst bei der kleinsten Flamme zwar ein etwas röthliches aber vollkommen genügendes Licht ausstrahlte, um allen Vorgängen folgen zu können.

Die zwischen dem Mikroskop und der Flamme eingeschaltete durchlöchernte Kupfertafel *H* mit aufliegender Glasplatte *J*

soll die von der Gasflamme erübrigenden warmen Gase vom Mikroskop abhalten. In wie weit beide diesem Zweck entsprechen haben, mag man daraus entnehmen, dass nach mehrstündigem Arbeiten mit hoher Flamme die Metalltheile des Mikroskops in kaum fühlbarer Weise sich erwärmten.

In Fig. 66 von der Seite und in Fig. 67 von oben gesehen ist das Objectfläschchen in natürlicher Grösse zur Abbildung

Fig. 66.

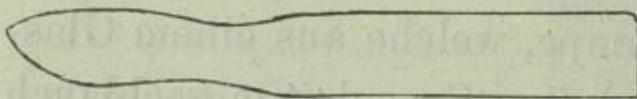
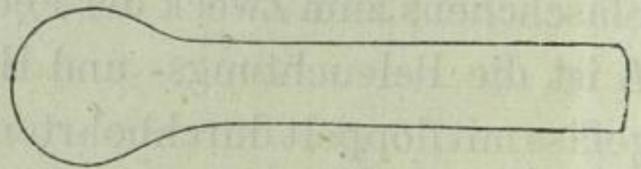


Fig. 67.



gebracht worden. Nur nach längerer Uebung gelingt es, brauchbare Gefässe vor der Glasbläserlampe herzustellen. Zu ihrer Erzeugung bläst man zuerst am Ende eines grösseren Rohres mit entsprechendem Durchmesser ein kugeliges Kölbchen, welches man dann nach der in den obigen Figuren gezeichneten Gestalt von zwei Seiten wieder zusammenschmilzt. Eine schwach linsenförmige Gestalt ist wegen der Lichtvertheilung der unterstehenden Flamme günstig; häufig genügen auch Objectfläschchen von minder vollkommener Gestalt als die in der Figur gezeichnete ist, nur muss man darauf achten, die Wandfläche des Kölbchens dünn genug zu blasen, damit sich bei späterem Abflachen durch das Zusammenschmelzen keine dickeren Stellen im Glase finden, welche das durchfallende Licht brechen und undeutliche Bilder hervorrufen würden.

Die Füllung und erste Schmelzung des Fläschcheninhalts geschieht zunächst auf der gewöhnlichen Gasflamme, dann bringt man es in noch geschmolzenem Zustande an seinen Platz unter das Mikroskop, wo sofort die Heizeinrichtung *L* untergeschoben wird. Man muss sich hüten, die Objecte, sobald die Verflüssigung erfolgt ist, wieder weit bis unter die Erstarrungstemperatur erkalten zu lassen, da sonst je nach dem Verhalten des Fläschcheninhalts, ob etwa bei der Erhärtung Contraction oder Ausdehnung stattfindet, leicht eine Zertrümmerung des Glases vor sich geht.

Wenn man nun zur Anstellung von Beobachtungen schreitet, so findet man sehr bald, dass wegen der Entfernung des Objectes vom Objectiv und wegen der fortwährend im Schmelzfluss herrschenden Bewegung, nur geringe Vergrößerungen in Anwendung gebracht werden dürfen. Der Verfasser konnte bei diesen Arbeiten nur 30- bis 140malige Vergrößerungen benutzen. Weit über diese Zahlen hinauszugehen, dürfte aus verschiedenen Gründen nicht möglich sein. Schon die unvermeidlichen Strömungen in der Flüssigkeit mit der um die Vergrößerungsziffer multiplicirten Fortbewegungsgeschwindigkeit, machen die Beobachtungen nicht selten sehr schwierig; dazu macht die unter solchen Umständen leicht begreifliche schnelle Ermüdung des Auges sich bald nachhaltig fühlbar.

Die Beobachtung der Krystallgebilde im Objectfläschchen kann selbstverständlich nicht so lange fortgesetzt werden, bis das gelöste Salz völlig zur Ausscheidung gelangt ist, denn wie leicht einzusehen, wird bei Ansammlung grösserer Krystallhaufen der Inhalt des Fläschchens unentwirrbar und undurchsichtig. Man muss sich daher darauf beschränken, in einem Präparat nur die ersten Producte der Krystallisation bei der gegebenen Concentration zu studiren. Es ist nicht ausführbar, in ein und demselben Präparat diejenigen Unterschiede festzustellen, welche aus der durch die Krystallisation hervorgerufenen Veränderung in der Concentration der Lösung bedingt werden; man ist gezwungen, zu diesem Zweck sich neue Präparate mit verschiedenen Mengen des gelösten Salzes herzustellen, um an den Erstlingserstarrungsproducten dieses etwaige Unterschiede, die in dem beregten Umstände beruhen könnten, zu erkennen.

Strontium- und Bariumnitrat in feurigem Kaliumnitrat gelöst.

Bei einer einleitenden Prüfung, welche an einer Reihe von Salzen, wie sie dem Verfasser für die vorliegenden Untersuchungen besonders geeignet schienen, vorgenommen wurde, erregten die meiste Aufmerksamkeit, die sich im Uebrigen ganz gleich verhaltenden Lösungen von salpetersaurem Strontium oder salpetersaurem Barium in Kaliumnitrat.

Gepulverten Kalisalpeter mischt man mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ seines Volumens an Strontiumnitrat, reibt beide recht innig zusammen und trägt von dem Pulver so viel und so lange in ein Objectfläschchen ein, bis nach vorsichtig vorgenommener Erhitzung und Schmelzung der bauchige Inhalt des Gefäßes vollgefüllt wird. Man darf es nicht unterlassen, auch nach geschehener Verflüssigung das Fläschchen noch einige Zeit zu erhitzen, da das Erdnitrat nur langsam vollständig zur Aufnahme gelangt. Ist dies geschehen, so besteht das Schmelzpräparat aus einer wasserklaren Flüssigkeit, in der bei Abkühlung durch kurze Entfernung von der Flamme in äusserst feiner Form Antheile niederzusinken beginnen.

Unter dem Mikroskope überzeugte man sich bald, dass je nach dem Grade der Verlangsamung in der Abkühlung die Form und Entwicklung der Krystallisationsproducte verschieden ist; man beobachtete daher bei möglichst verlangsamter und bei weniger ruhiger Erkaltung, die man durch Verstellung der Heizflamme einigermaassen in der Hand hat.

Da man während der Versuche bald sieht, dass beide Kühlarten auch leicht neben einander verlaufen und die Anwärmung sowohl wie die Erkaltung nicht in allen Theilen des linsenförmigen Präparates gleichmässig stattfindet, sondern die Wirkung der Flamme an einer Stelle kräftiger ist als an der andern, so

ist es geboten, in der Deutung der Erscheinungen Vorsicht anzuwenden; ohnehin bleibt der Untersuchende bei diesen unter Umständen schnell und bei Bewegung verlaufenden Vorgängen für richtige Stellung der Flamme noch vielfach von Zufällen abhängig. Ueberhaupt ist es zur richtigen Interpretation der aus der Krystallisation resultirenden Erscheinungen erforderlich, nach einander die Erkaltung und Anwärmung häufig zu wiederholen, da es sehr schwierig ist, die aus der Bewegung der Flüssigkeit hervorgehenden Augenblicksbilder, die nur so lange bestehen bleiben, als die Körper sich im richtigen Focalabstande befinden, richtig zu erfassen. Bleiben hingegen die Individuen, wie dies wohl vorkommt, am Boden des Fläschchens liegen, so kann man mit Ruhe die Betrachtungen zu Ende führen.

Besonders erschwert wird die Herstellung der Figuren durch diese momentanen Bilder; sie wurden meist nach sehr zahlreichen Besichtigungen aus dem Gedächtniss gezeichnet, woraus die Möglichkeit kleiner Ungenauigkeiten in Details nicht in Abrede gestellt werden darf.

Lässt man nun die Krystallisation an dem vorliegenden Präparat unter möglicher Verzögerung erfolgen, so sieht man sofort an den Isolirungskörpern, dass Strontiumnitrat seine reguläre Krystallform ganz wie auf wässerigem Wege beibehält. Als erste Producte bilden sich vielfach die in Fig. 68 darge-

Fig. 68.

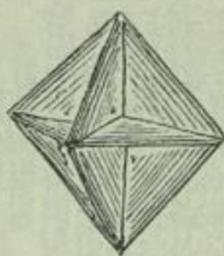


Fig. 69.

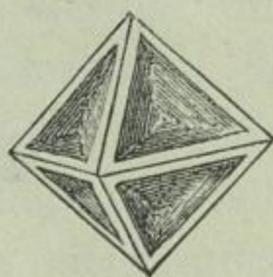
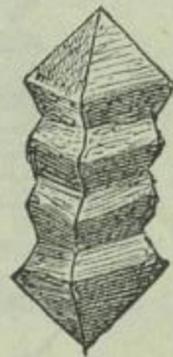


Fig. 70.



stellten Körper, welche aus drei, durch je zwei Axen des regulären Axenkreuzes gehende Ebenen sich entwickeln und allmählich bei ziemlich beträchtlicher Grösse — 0,2 — bis 0,5 mm mit der in der Figur angedeuteten Streifung parallel den Kanten anwachsen. Alsdann verdicken sich diese Kreuzungsebenen

unter weiterem Ansatz von Material zumeist in der Nähe der Kanten. Dort beginnen, entsprechend der zu erwartenden Krystallgestalt, sich scharfe Gränzflächen, Kanten und Ecken nach aussen zu formiren, während an dem noch unausgefüllten Theile streifige Unebenheiten bestehen bleiben, siehe Fig. 69 (a. v. S.). Verläuft die Abkühlung während der Betrachtung besonders günstig, so gelingt es, noch eine fast völlige Ausfüllung des Octaäders zu verfolgen, noch ehe die bei fortwährender Zunahme der Erkaltung vor sich gehende Entwicklung neuer Individuen die weitere Beobachtung der ursprünglichen unmöglich macht.

Der ausgesprochene Verlauf ist indessen nicht typisch, denn nicht selten geht der Aufbau auch wohl zuerst nach einer Axe vor sich (Fig. 70 a. v. S.), indem an den beiden Enden eines Stieles zu einander entsprechend gestellte Octaäderecken sich zu entwickeln beginnen, mit quadratischem Querschnitt und gezacktem Zwischenstück. Die Ecken vergrössern sich immer mehr, bis schliesslich durch Begegnung der einander zustrebenden Ebenen die noch fehlenden Kanten und Ecken festgelegt werden und ein wohl gelungenes Octaäder resultirt. Erfolgt die Abkühlung weniger langsam, so ist der Aufbau anders geartet; es werden dann erst Axenkreuze in ziemlich grossen Dimensionen mit kreuzförmigem Querschnitt, wie in Fig. 71, erzeugt. Von den

Fig. 71.

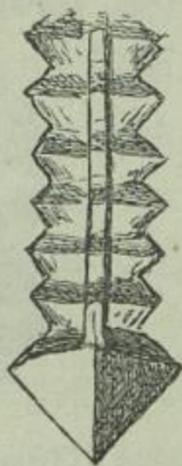
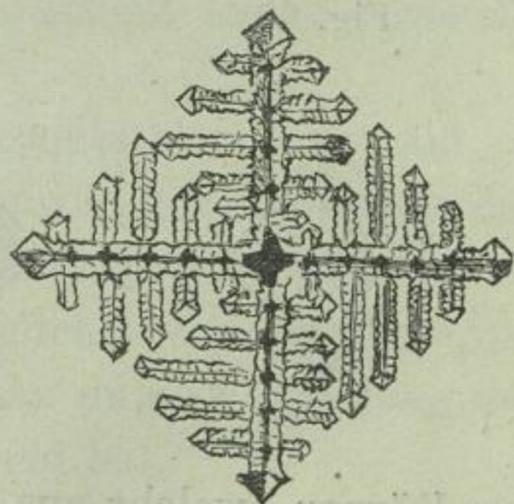


Fig. 72.



Axen geht zuerst in den durch sie gelegten Ebenen und dann auf einer zu dieser senkrechten Richtung die Entsendung von vertical stehenden, reihenweise geordneten, zahlreichen longulitenartigen Stielen symmetrisch nach entgegengesetzten Rich-

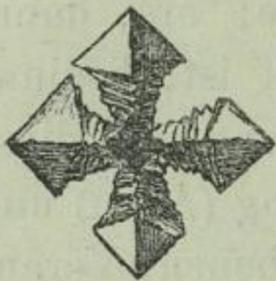
tungen vor sich, von der gleichen Beschaffenheit und Form wie die Axe selbst, siehe Fig. 72. Somit bleibt nächst dem eigentlichen Axenkreuz bei dieser Wachstumsart der Aufbau in den Ebenen je zweier Axen der bevorzugte; erst dann, wenn diese Anziehung im Wesentlichen befriedigt ist, beginnt das Wachstum zahlreicher Stäbchen dritter Ordnung und diese sind in Gemeinschaft mit denen der ersten Ordnung (Axen) und denjenigen der zweiten Ordnung (in den Axenebenen) Veranlassung für den skeletartigen Ausbau der ganzen Krystallform; auf diese braucht dann vermuthlich nur noch die Vergrößerung der octaëdrischen Köpfe und eine Ausfüllung des zwischen den Einzelstäben liegenden Raumes zu erfolgen, um den Krystall zu einem vollständigen zu machen. Bemerkenswerth ist es, dass die Longuliten während des Wachstums nach der Längsrichtung hin nicht grösser werden, als den durch das ursprüngliche Axenkreuz angelegten Dimensionen des Octaëders entspricht.

Die soeben als aufeinander folgend beschriebenen Vorgänge der Krystallisation verlaufen mehrfach nebeneinander, je nachdem die Abkühlungs- und Contractionsverhältnisse günstig sind; so z. B. beginnen schon die Stiele zweiter Ordnung hervorzuschiessen, ehe noch das Axensystem völlig fertig ist, und ebenso sind schon Stiele dritter Ordnung vorhanden, ehe noch diejenigen zweiter Ordnung völlig zur Entwicklung gelangt sind.

Die Vollendung des Octaëders zu einem massiven Körper konnte nicht mit dem Auge verfolgt werden, weil gegen Ende immer neue jüngere Absonderungen die älteren verdeckten; doch dürfte es kaum noch fraglich sein, dass die oben vermuthete Ausfüllung des Raumes zum Schluss auch wirklich vor sich geht; freilich würde es nicht auffällig sein, wenn innerhalb der Stielchen längliche Mutterlaugeneinschlüsse, wie wir im ersten Theile mehrfach gefunden haben, auch hier zurückblieben. Es sei übrigens noch nachträglich bemerkt, dass man der Deutlichkeit wegen in Figur 72, wie in den meisten späteren Krystallbildern dieser Art, eine Axe senkrecht zur Papierebene fortgelassen hat, wodurch die Stiele dritter Ordnung nicht zur Darstellung gebracht werden konnten.

Die auf obige Weise zur Entstehung gelangenden Octaëder waren in verhältnissmässig grossen Dimensionen angelegt; bei

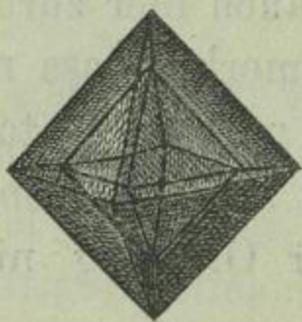
Fig. 73.



kleineren Individuen fehlte das Stäbchenwachstum und der Krystall baute sich an dem ursprünglichen Axenkreuz dadurch auf, dass die Enden jeder Halbaxe sich zu Ecken entwickelten, und in gleicher Weise die reguläre Krystallgestalt zur Ausfüllung brachten, wie wir dies schon früher beim Flussspath, der aus Kochsalz auskrystallisirt war, gesehen haben, siehe Fig. 73. (Mit Weglassung der vorderen, zur Papierebene senkrechten Halbaxe.)

Stellt man sich ferner ein anderes Präparat dadurch her, dass man die ursprüngliche Salzmischung mit etwa dem gleichen Volumen von Salpeter wie vorher vermischt — also die halbe Concentration von früher erhalten wird — so entstehen bei allmählicher Kühlung nur noch Schwärme schöner, wasserklarer, mathematisch scharfer Octaëder von 0,05 bis 0,1 mm Durchmesser, an denen man keine bestimmte Aufbauart zu unterscheiden vermag, sondern vom Ursprung an nur kleine Octaëder erkennt. Je ruhiger die Kühlung ist, desto weniger dicht werden die Schwärme und um so grösser und vollkommener fallen die Krystalle aus; bei etwas schleuniger Krystallisation bleiben die Einzelindividuen klein und geben ausserordentlich dichte Schwärme. Versucht man es, durch gleichmässig fortgesetzte, langsame Erkaltung die Krystalle bis zu beträchtlicher Grösse anwachsen zu lassen, so gelingt dies nur bis zu einer bestimmten Gränze, dann geht, ohne irgend welche erkennbare Veranlassung, um die ersteren als Kern die Neubildung eines aus ganz feinen Einzellonguliten bestehenden Octaëders mit

Fig. 74.



grosser Schnelligkeit vor sich, ohne dass hierdurch der erste Krystall verdeckt würde, vielmehr bleibt er als klarer Kern durch das dünne Longulitengerüst sichtbar, Fig. 74. Die Vergrösserung von 140 reichte indessen nicht hin, um die Lage und Stellung der Einzelstäbchen zu erkennen,

woraus auf die ausserordentliche Feinheit derselben und auf verhältnissmässig grosse Zwischenräume zu schliessen ist. Bestätigt wird dies durch die bemerkenswerthe Schnelligkeit, mit welcher das zarte Umhüllungs-octaëder zu einem dichten Schwarm von Stäbchen zertrümmert und in der Grundmasse wieder aufgelöst wird, wenn durch Vergrösserung der Heizflamme warme Strömungen im Präparat hinzutreten. Es gelingt dann bisweilen, in besonders günstigen Fällen, an den übrig bleibenden Kern-octaëdern in der Richtung der Axen Ansätze runder Stiele und ganz minime Longuliten zu finden. Es ist bekannt, dass bei wässerigen Krystallisationen die Entwicklung der Individuen zu Anfang, so lange ihre Grösse noch gering ist, mit grösserer Schärfe von statten geht, als später, wenn die Dimensionen beträchtlichere geworden sind. Dieselben diesem Umstande zu Grunde liegenden Thatsachen, die sich zunächst noch jeder Vermuthung entziehen, dürften auch hier obiges Verhalten veranlassen. Schon früher haben wir Fälle von Krystallisationen gefunden, bei denen sich um einen vorhandenen scharfen Krystall stielartige Neugruppirungen, welche auf ein anfänglich normales, ruhiges Wachsthum folgten und einen krystallitischen Verlauf nahmen, anlagerten. Wir brauchen nur an die kleinen Octaëder von Flussspath (krystallisirt aus Kochsalz), an welche in der Richtung der Axen ganz feine Verlängerungsstäbchen als Fortsetzungen anwachsen und deren Bestimmung es ist, dem neuen krystallitischen Körper als Hauptrippen zu dienen, zu erinnern, oder auch auf die durch Krystallisation der rhomboëdrisch angelegten Körper von kohlsaurem Calcium aus der Lösung von Calciumnitrat hinzuweisen, um den Beweis zu liefern, dass solche Vorgänge keineswegs selten in der unorganischen Natur sind. Früher war uns die Entstehung der letzteren, mit eingeschlossenen Rhomboëdern versehenen Gebilde, unverständlich; nach unseren jetzigen Erfahrungen müssen wir dieses discontinuirliche Wachsthum auf die mit nicht genügender Ruhe erfolgende Erkaltung zurückführen; die kleinsten krystallzusammensetzenden Elemente entstehen in zu grosser Zahl, als dass ihnen Zeit bliebe, den Körper massiv auszubauen; sie gelangen nur dazu, nach

102 Krystallisation aus einer vierfach verd. Lösung.
den Hauptanziehungsrichtungen den ordnenden Kräften zu ge-
nügen. Es bleibt nicht zweifelhaft, dass immer dann wirklich voll-
endete Gestalten zu Stande kommen würden, wenn es gelänge,
die Abkühlung mit hinreichender Ruhe und Langsamkeit er-
folgen zu lassen.

Unter den, auf oben genanntem Wege zur Entwicklung
gelangenden, glasartig klaren und schönen Octaëdern waren
nicht selten Verzerrungen und Verwachsungen zu bemerken.
So unter anderen Verlängerungen oder Verkürzungen nach der
trigonalen oder hexaëdrischen Axe, welche dem Krystall ent-
weder ein prismatisch-rhombisches, tafelartig-dreieckiges oder
auch, je nach der Lage der Flächen, ein tafelartig-sechseckiges
Ansehen geben, ganz wie solche Unregelmässigkeiten bei den
Alaunen schon näher studirt worden sind. Wir haben diesen
Dingen nicht besondere Aufmerksamkeit zugewendet, da sie für
die vorliegenden Fragen zunächst nicht von Bedeutung sind.

Verfertigte man durch fortgesetzte Verdünnung, unter wei-
terer Zugabe eines Volums Kalisalpers, eine Präparatenlösung
des Strontiumnitrats von $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Stärke, so fanden
sich unter dem Mikroskop auch bei vorsichtigster Erkaltung
nur ganz feine Blättchen, die sich in grossen, dichten Schwär-
men fast momentan bildeten und ebenso schnell durch Wärme
wieder verschwanden. Eine Eigenthümlichkeit in ihrer Ent-
stehungsweise ist es, dass die Ebenen dieser rosettenförmigen,
in den Figuren 75 bis 78 dargestellten Blättchen, immer in der

Fig. 75.

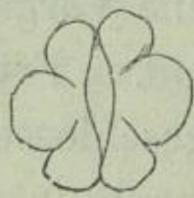


Fig. 76.

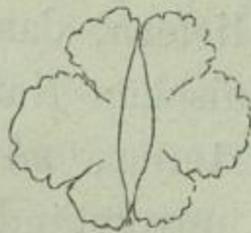


Fig. 77.

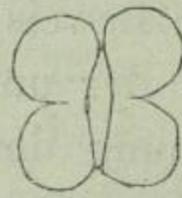
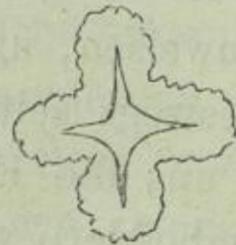


Fig. 78.



Richtung der Sehaxe des Instruments liegen und in seltenen
Fällen, wie es für die Betrachtung erforderlich ist, durch Strö-
mungen nach der Seite gelegt werden, um ihre Erkennung zu
gestatten.

Die dargestellten Figuren auf das reguläre Axenkreuz zu beziehen, ist kaum angängig, da die Ausbildung dieser Körper nur nach einer Ebene vorherrscht, trotzdem die Ruhe der Abkühlung nach Möglichkeit ausgedehnt wurde. Es dürfte übrigens nur von diesem letzten Umstande, auch bei dieser dünnen Lösung, abhängig sein, ob bessere Formen resultiren; nur sind vielleicht eben so viele Tage und Stunden nothwendig für die Abkühlung, als wir Minuten, wegen der Unvollkommenheiten des Apparates, darauf verwenden konnten.

Aus den bis dahin gemachten Erfahrungen über Krystallisation ist ersichtlich, dass schnelle Abkühlung und starke Verdünnung der Lösung der Entwicklung des Krystallisationskörpers in demselben Sinne entgegenstehen. Für eine unvollkommene Krystallisirung ist daher der eine oder beide erwähnten Umstände in erster Linie verantwortlich zu machen. Freilich werden nicht dieselben Formen von Krystalliten durch Störung in der einen oder anderen Weise erhalten.

Es mag noch hervorgehoben werden, zum Unterschiede von den sogleich zu besprechenden, auch im regulären System krystallisirenden Verbindungen, dass bei den Krystallisationen von Strontiumnitrat keine trigonalen Axen oder Andeutungen derselben beobachtet worden sind.

Verhalten regulär krystallisirender Chloride in Nitratlösungen.

Mischt man in der früher schon geschilderten Weise Natriumchlorid mit Kaliumnitrat in solchem Verhältniss, dass annähernd das erstere Salz für den Fluss des letzteren in einer reichlich hohen Temperatur, bei der aber die Zersetzung des Salpeters noch nicht erreicht wird, als gesättigt gelten kann, so liefert uns die Betrachtung des Präparates unter dem Mikroskop ebenfalls eine Reihe von krystallitischen Gebilden, welche zwar nicht die

gleiche Schärfe und Vollkommenheit wie die vorhergehenden zeigen, aber immerhin Beachtung verdienen. Die ersten Isolierungskörper werden auch hier durch drei sich kreuzende, reguläre Axen dargestellt; sie sind aber zweierlei Art. Die erste vorwiegend vorhandene Form der Krystalliten ist in den Fig. 79 bis 83

Fig. 79.

Fig. 80.

Fig. 81.

Fig. 82.

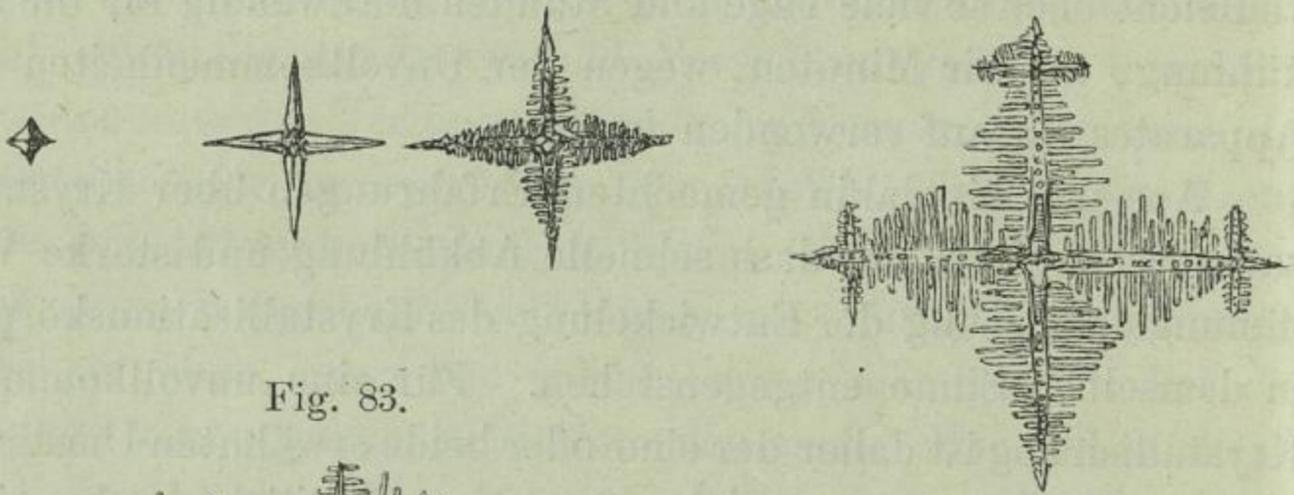
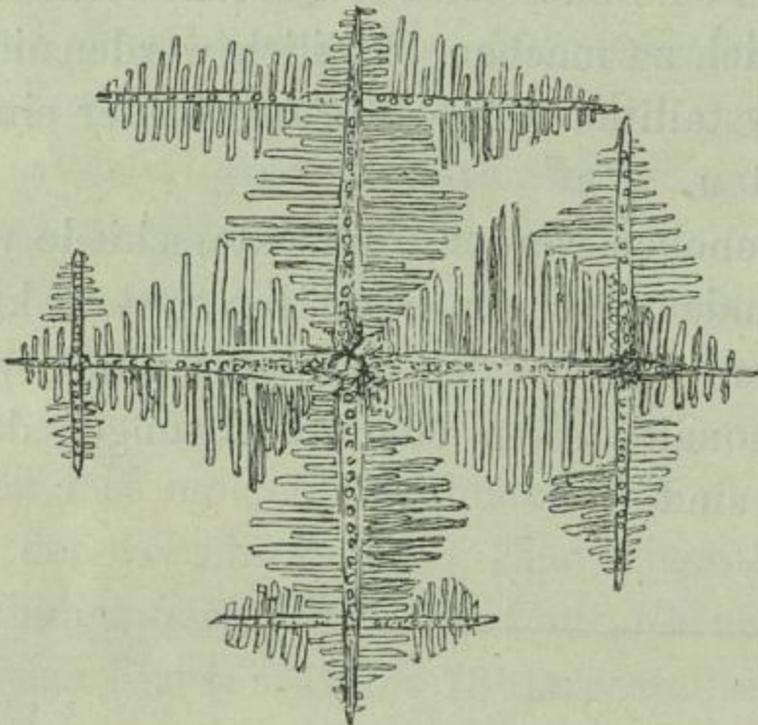


Fig. 83.



abgebildet und wird aus drei sich kreuzenden Axen, von denen die in den Figuren senkrecht zur Papierebene stehende kaum zu sehen ist, dargestellt. Am Durchkreuzungspunkte der Axen sind Einschnürungen vorhanden und der Querschnitt ist hier, wie in den vorher schon geschilderten Fällen dieser Art, ein kreuzförmiger.

Die andere Form, die sich weniger für figürliche Wiedergabe auf dem Papier eignet, enthält mehr als drei Symmetrielinien, die neben den Axen der ersteren Art noch vorhanden sind. Konnte man sich auch über die Anzahl derselben nicht mit absoluter Genauigkeit vergewissern, so schien es doch bestimmt, als wenn zwischen je drei Halbaxen eine neue eingelagert gewesen wäre; sonach wäre hier ein Axensystem doppelter Art vorhanden; das sogenannte octaëdrische und das tetragonale

oder hexaëdrische in Combination. Schon an der äusseren Form liessen sich die den beiden Systemen entsprechenden Axen unterscheiden. Während die ersteren, je nach der Dauer des Anwachsens, längere Zeit glatt, durchsichtig und spitz blieben, hatten die anderen stumpfere Endbegrenzungen und bedeckten sich schon im Moment ihrer Entstehung mit zahlreichen Ansätzen von Stielchen. Durch diese wurde der sich entwickelnde Körper so complicirt, dass es kaum noch möglich war, dem weiteren Bau zu folgen. Besser gelang dies bei dem ersten, einfacheren Axenverhältniss; die nach vorn zugespitzten Axen setzen in senkrechter Stellung, parallel zu einer der übrigen Axen, zahllose Stielchen zweiter Ordnung an, die zunächst am schnellsten sich in der Nähe des Kreuzpunktes entwickelten, dann mit fortgesetztem Wachsthum auch höher hinaufrückten, Fig. 81. War so eine bestimmte Grösse des Körpers erreicht, so wuchsen, den übrigen voreilend, je vier sich gegenüberstehende Stäbchen zu unverhältnissmässiger Grösse an (Fig. 82 und 83) und begannen Stielchen dritter Ordnung anzusetzen. Auf diese Weise baute sich im Präparat ein bei näherer Betrachtung aus zahllosen, regelmässig anwachsenden Einzelstäben zusammengesetzter Körper von symétrischer Gestaltung, nach sehr einfachen Grundsätzen geordnet auf und deutete schon in seiner ganzen Anlage auf den Würfeltypus hin, von welchem sicherlich nach der Lage der Stielchen eine hexaëdrische Spaltbarkeit zu constatiren sein würde, wenn der vorliegende Fall eine Prüfung gestattet hätte. Schon beim Gyps, der aus Kochsalz krystallisirte, konnten wir einen Einfluss der faserig parallelen Stäbchen auf die Spaltbarkeit vermuthen. Eine weitere Phase der Vervollkommnung mit dem Auge zu verfolgen, gelang trotz vieler Versuche nicht und ist auch, bei der Mangelhaftigkeit der hier nur möglichen Abkühlungsverhältnisse, vielleicht nicht zu erreichen. So konnten niemals wirkliche Würfel, auf welche schon die ganze Anordnung, wie auch die Figur hinweist, beobachtet werden, immer gehörten die Producte den Krystalliten an. Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen diesen und den Uebergangsgebilden des Strontiumnitrats. Während bei den hier bespro-

chenen die Achsen sowohl wie die Stielchen weiterwachsen, ohne bei einer bestimmten Grösse mit der räumlichen Zunahme zu Ende zu kommen, bleiben die anderen in einem gewissen Zeitpunkt mit ihrem Wachsthum stehen. Haben die Axen des Strontiumnitrats, nachdem sie während des Wachsens spitz waren, eine bestimmte Länge erreicht, so entwickeln sich sofort an den Enden octaëdrische Köpfe, wodurch das ganze Octaëder in seiner Grösse von der Länge der sechs Halbaxen vorgeschrieben wird und durch entsprechende Verbindungslinien und Ebenen, welche durch die Axenenden hindurchgelegt werden, ist den späteren Stielen zweiter und dritter Ordnung die Länge angegeben. Die Form der Stielchen ist hier weit weniger vollkommen, als bei den anderen. Abgesehen von den Axen (Stäbchen erster Ordnung), welche von vornherein einen kreuzförmigen Querschnitt zeigen, haben wir eine cylindrische Form ohne scharfe Endbegrenzung; später erst, wenn Stielchen zweiter Ordnung anzuwachsen beginnen, scheint es, als wenn sich die Kreuzform entwickelte.

Die Figuren 79 bis 83 geben ein annäherndes Bild der beobachteten Gestalten in geometrischer Zeichnung unter Weglassung einer Axe und unter Wiedergabe derjenigen Theile, wie sie sich in der Ebene je zweier Axen präsentiren würden. Die Figuren würden zu complicirt geworden sein, hätte man es versuchen wollen, alle Stielordnungen einzuzichnen. Noch viel weniger ausführbar wäre dies bei der Axencombination des Wachsthums zweiter Art gewesen. Bei diesen war es zwar in einzelnen Fällen möglich, eine dreiflügelige Stellung der „Fiedersysteme“ an den trigonalen Axen, ähnlich wie sie von Knop (Fig. 10, Seite 54) in seiner „Molecularconstitution“ an Kaliumchloridkrystallen aus wässriger Lösung beobachtet worden sind, zu erkennen.

Richtete man sich bei der langsamen Abkühlung des Objectfläschchens so ein, dass bei einer bestimmten Grösse der Krystalliten die Erkaltung noch ganz besonders verzögert wurde, so dass die der Wärmeentziehung entsprechend zur Isolirung gelangende Krystallsubstanz nicht dazu verwendet wurde — wie dies gewöhnlich der Fall zu sein pflegte — um immer neue In-

dividuen zu erzeugen, sondern zur Weiteranlagerung an die vorhandenen Körper gelangte, so verdickten sich die anfänglich sehr dünnen Stäbchen, gingen theilweise das eine in das andere über und nahmen eine keulenförmige Gestalt an, ohne indessen das Bestreben hervortreten zu lassen, die Würfelform zu vollenden.

In den ersten Momenten der Krystallisation treten die octaëdrischen oder trigonal-octaëdrischen Axenkreuze in Schwärmen auf, die je nach der Schnelligkeit der Kühlung sehr dicht sind oder auch nur aus wenigen Exemplaren zusammengesetzt werden. Durch die niemals im Präparat fehlende Bewegung der Flüssigkeit wenden sich die Kreuze um und gestatten daher eine allseitige Betrachtung.

Der eigentliche Materialansatz ging hier nicht etwa unter Vermittelung erkennbarer, kugelförmiger Elementarkörperchen (Globuliten) vor sich, wie sie Vogelsang unter anderen Verhältnissen krystallaufbauend beobachtet hat, sondern die Krystallskelete vergrösserten sich — soweit die hier angewendete Vergrößerung dies auszusprechen gestattet — stetig, ohne dass etwas anderes als die Zunahme in Länge und Dicke der Einzeltheile des Krystalls zu bemerken gewesen wäre.

Die Würfelformen, welche wir früher bei langsamer Erkaltung einer salpetrigen Kochsalzlösung im Porzellantiegel erhielten, Fig. 52, liessen die Bauverhältnisse, welche bei der Krystallisation vorgewaltet hatten, im fertigen Zustande nicht mehr erkennen.

Kaliumchlorid. Behandelte man Chlorkalium in ganz gleicher Weise wie Natriumchlorid, so sah man, gerade wie vorher, Krystalliten sich formiren mit ganz denselben beiden Arten von Symmetrielinien, wie sie schon Eingangs geschildert wurden, nur herrschte das trigonale Wachsthum bei Weitem mehr vor, als bei Natriumchlorid. Eine eigenthümliche Beobachtung, die zuerst mit dem hier in Rede stehenden Salze gemacht wurde, besteht darin, dass Schwärme manchmal fast nur mit octaëdrischen und häufig fast nur mit trigonal-octaëdrischen Axen zur Entwicklung kamen, ohne dass es möglich wäre, für die eine oder andere Lagerungsweise bestimmte Veranlassung aufzufinden, während sonst die Körper der beiden Wachsthumarten gemischt sich vorfanden.

Vielfach bestanden hier sowohl, wie in selteneren Fällen, bei dem vorigen Chlorid, die zuerst in der klaren Flüssigkeit zur Isolirung gelangenden Körperchen aus wasserklaren Sphäroiden, die zuerst nach allen Axenrichtungen mit rundlichen Ansätzen versehen wurden und dann diese in entsprechender Weise verlängerten.

Bei besonders günstigen Erkaltungsverhältnissen setzte sich auch hier an den Krystallitenstilchen noch fortwährend Material an und verdickte sie zu jenen keulenförmigen Einzeltheilen, wie wir sie früher schon erwähnten. Auf ähnliche Weise wird man sich die Fortentwicklung der Krystalliten zu Krystallen vorzustellen haben. Es dürfte hiernach, naturgemäss im Centrum beginnend und voranschreitend, nach dem Umfang zuerst Verdickung und dann Verwachsung und Uebergang der Longuliten in einander stattfinden.

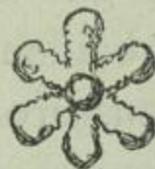
Stellte man sich dünne Lösungen der Alkalichloride von etwa der halben Concentration der früheren her, so waren die ausgeschiedenen festen Körper in wesentlich geringerer Grösse vorhanden und im Wachsthum liess sich eine entschiedene Abnahme der Tendenz zur Krystallisation nach den trigonalen Axen bemerken; für Natriumchlorid musste man zweifelhaft bleiben, ob sie überhaupt noch vorhanden war, da die Schwärme nur aus einfachen, gekreuzten Axen bestanden, die langsam weiter wuchsen. Wollte man grössere Axenkreuze erzeugen, so war eine sehr verzögerte Abkühlung erforderlich, und auch dann blieb die Entwicklung der Individuen auf niedriger Stufe stehen, indem, ausser in den drei Axen, kaum eine bestimmte Anlagerungsrichtung zu constatiren war. Die Stielansätze zweiter Ordnung fehlten demnach fast vollständig, wodurch die Form der Krystalliten eine wesentlich andere wurde. Die Axen verdickten sich beträchtlich, nahmen einen fast runden Querschnitt und rundliche Einkerbungen an, ohne eine auf den Würfel noch hindeutende Gestalt beizubehalten, siehe Fig. 84 und 85. Bei ganz besonders günstiger Erkaltung fanden sich auch besser anwachsende Körper mit Knospungen zu Stielen zweiter Ordnung in ganz ähnlicher Form, wie bei concentrirterer Lösung, nur ge-

hörte mehr Ruhe und längere Zeit zu ihrer Erzeugung. Immer war indessen, entgegen den bei Strontiumnitrat in dünner Lö-

Fig. 84.



Fig. 85.



sung gefundenen Körpern, noch eine nach den drei Raumrichtungen einigermaßen gleichmässige Ausbildung zu constatiren.

Ammoniumchlorid. Bekanntlich krystallisirt auch Salmiak in regulären Würfeln. Man suchte daher auf dem bisher eingeschlagenen Wege von der Krystallisationsfähigkeit dieses Salzes Nutzen zu ziehen; doch fand man bald, dass die Flüchtigkeit dieser Verbindung eingehenderen Studien hindernd im Wege steht, selbst wenn man durch Anwendung der bei weit niedrigerer Temperatur schmelzbaren, gemischten Nitrate von Kalium und Natrium eine möglichst angepasste Lösemasse sich verschaffte; immer blieb die Dampfentwicklung so stark, dass die Betrachtungen unter dem Mikroskop, auch wenn man sie nicht im Objectfläschchen, sondern zur ungehinderten Entweichung der Blasen auf einem gläsernen Objectträger vornahm, ungemein erschwert wurde. Nichtsdestoweniger konnte man, wie bei den schon behandelten Chloriden, Axenkreuze und Ansätze von Stielen bemerken, ohne aber jemals für das trigonale Wachstum irgend welche Anhaltspunkte zu finden. In dieser Beziehung stimmen meine Beobachtungen mit denen von A. Knop, l. c., in wässerigen Lösungen an diesem Körper gemachten überein.

Silberchlorid. Weiter suchte man noch das Silberchlorid in den Kreis dieser Beobachtungen zu ziehen. Man war gezwungen, da sich dieses Salz in Kaliumnitrat nicht löste, sondern nur zu einem rothen, sich mit der übrigen Flüssigkeit nicht vermischenden Tropfen schmolz, eine andere Grundmasse in Anwendung zu bringen. Diese fand sich leicht im Silber-

110 Chromsaures Kalium in Kaliumnitrat.

nitrat, welches sein entsprechendes Chlorid in grösserer Menge mit Leichtigkeit aufnahm und mit ihm eine klare bewegliche Flüssigkeit von rother Farbe gab. Im Objectfläschchen unter dem Mikroskop gab die Schmelze an Erstarrungsproducten die bei den ersten beiden Chloriden schon beschriebenen Ausscheidungsarten in ausserordentlich dichten Schwärmen aus zahllosen kleinen Individuen zusammengesetzt. Das trigonal-octaëdrische Wachsthum der Krystalliten war weitaus vorherrschend und das einfache octaëdrische Axenkreuz selten. Im Allgemeinen verriethen die Einzelkörperchen nur ein schwaches Wachsthumstreben; die Stiele zweiter und dritter Ordnung blieben nur kurz und keulenförmig und boten bei grösserem Auswachsen nichts wesentlich Neues dar.

Nach den über die Absonderung der im regulären System krystallisirenden Chloride gemachten Mittheilungen ist eine zweifache Entwicklungsart — die octaëdrische und combinirt octaëdrisch-trigonale zu constatiren; es dürfte indessen nicht unwahrscheinlich sein, dass auch die rein trigonale Bauform vorhanden gewesen wäre, nur ist es fast unmöglich zu nennen, unter den Verhältnissen, welche diesen Versuchen zu Grunde liegen, in den Präparaten bei der grossen Zahl der Einzelkörper, der Kleinheit der Objecte, der fortwährenden Bewegung und besonders bei der Complicirtheit der Formen, eine richtige Sichtung des sich darbietenden Materials zu vollführen.

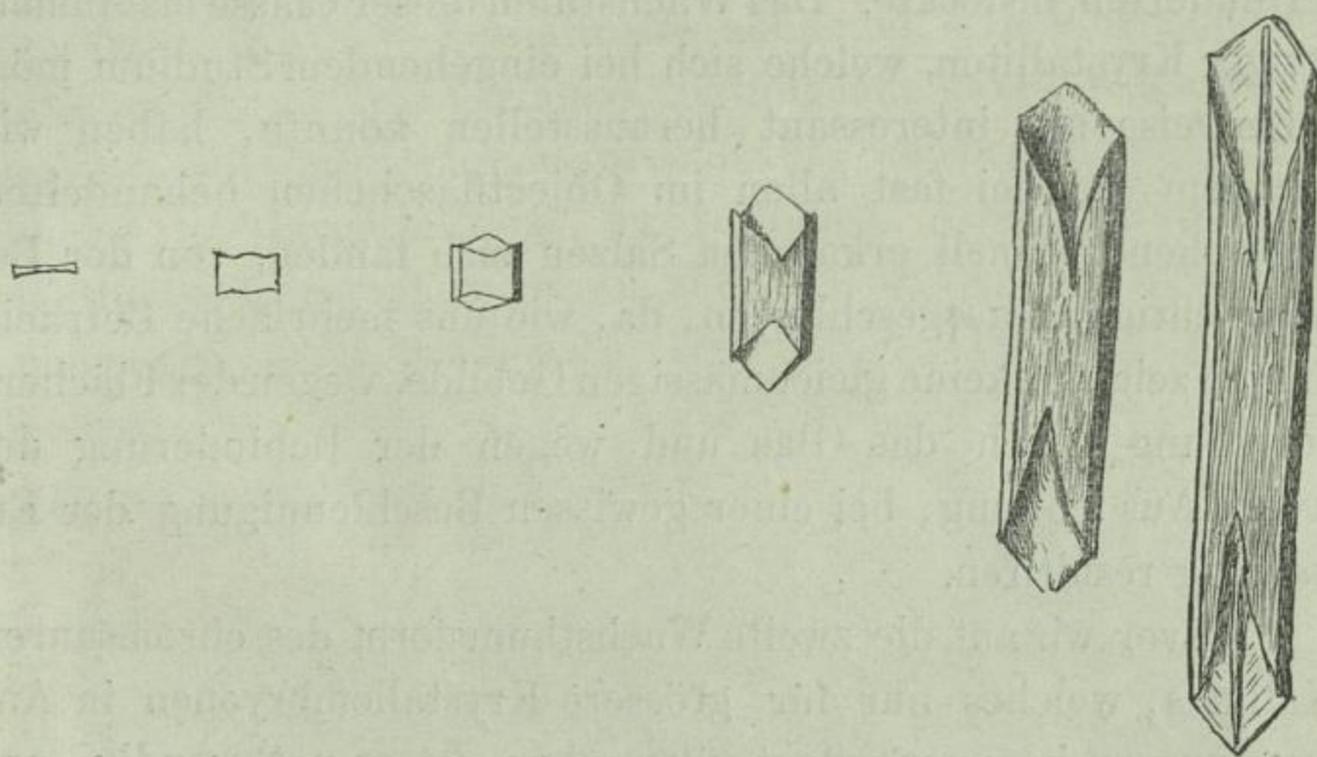
Wir wollen die regulär krystallisirenden Verbindungen jetzt verlassen und uns zwei in einem anderen System isomorph krystallisirenden Alkalisalzen zuwenden.

Chromsaures Kalium und schwefelsaures Kalium, gelöst in Kaliumnitrat.

Kaliumchromat. Stellte man sich im Objectfläschchen ein Präparat bestehend aus Kaliumchromat und Salpeter her,

so war zur Erzeugung einer stärkeren Concentration erforderlich, das anfangs unaufgelöst zurückbleibende Chromat längere Zeit im Salpeterfluss zu erhitzen, damit es zur Aufnahme gelangte; der Fluss war dann leicht beweglich und von gelbrother Farbe. An den Erstarrungskörpern fiel zuerst ins Auge, dass Achsen oder zu Anfang sich entwickelnde gleichmässig verlaufende Symmetrielinien nicht vorhanden waren. Hauptsächlich bleiben nur zwei typische Wachstumsarten von annähernd derselben Krystallgestalt, welche, entsprechend den Resultaten des nassen Weges, dem rhombischen System zuzuschreiben sind, und auf welche alle übrigen sich beziehen lassen, zu berücksichtigen. Nur ist es, wie wir schon früher mehrfach an anderen Verbindungen beobachteten, bemerkenswerth, dass der Habitus der Krystalle ein von demjenigen des nassen Weges abweichender ist.

In den Figuren 86 bis 91 sind die Entwicklungskörper der
 Fig. 86. Fig. 87. Fig. 88. Fig. 89. Fig. 90. Fig. 91.



ersten Art, wie sie leicht zu erhalten waren und soweit sie zur Anwachsung kamen, gezeichnet worden. Die erste sichtbare Isolirungsform an denselben ist ein Stäbchen, Fig. 86, von nicht näher erkennbaren Details, dessen Länge die Breite des zukünftigen Körpers angiebt und von dem das Wachsthum nur nach einer Richtung hin stattfindet. Wie aus der Figurenreihe zu ersehen ist, sind die Körper Prismen, die, wenn man sie dem

112 Beschleunigte Erkaltung des Objectfläschchens.

rhombischen System angehörig annimmt, zunächst als Combinationen von $P \infty$ mit $\infty \bar{P} \infty$ anzusehen sind. Die völlig regelmässige Umgrenzung mit ausgebildeten Endflächen konnte nicht verfolgt werden, da alles sich neu ansetzende Material zur Verlängerung, nicht aber zur Fertigstellung der Endbegrenzung verwendet wurde; doch dürfte man nicht fehlgehen, wenn man nach Figur 91 eine Combination mit P oder $\bar{P} \infty$ annähme. Die Körper wachsen bis zu verhältnissmässig beträchtlicher Länge von fast 1 mm an und sind sehr scharf und klar entwickelt.

Bei schnellerer Erkaltung sah man nur ganz kurze, feine Nadelchen, deren ins Einzelne gehende Gestaltung unkenntlich war, in dichten Schaaren entstehen. Sie längere Zeit zu verfolgen, gelingt nicht, da die Innenwand des Objectfläschchens durch die Erkaltung von aussen sich mit einer Schicht farnkrautartiger, krystallinischer Gewächse, welche die Durchsicht verhinderten, bedeckte. Das Wachsthum dieser Classe eisblumenartiger Krystalliten, welche sich bei eingehendem Studium möglicherweise als interessant herausstellen könnte, haben wir, trotzdem sie bei fast allen im Objectfläschchen behandelten, hinreichend schnell erkalteten Salzen sich fanden, von der Berücksichtigung ausgeschlossen, da, wie uns mehrfache Betrachtungen zeigten, keine gleichmässigen Gebilde, wegen der Flächenanziehung durch das Glas und wegen der Behinderung der freien Ausdehnung, bei einer gewissen Beschleunigung der Erkaltung resultiren.

Bevor wir auf die zweite Wachstumsform des chromsauren Kaliums, welches nur für grössere Krystallembryonen in Anwendung zu kommen pflegt, übergehen, ist es nothwendig, auf eine bekannte Art der Krystallisation hinzuweisen, welche bei wässerigen Lösungen für die Entstehung von guten Krystallen angewandt wird und darin besteht, dass man die Flüssigkeit in geeigneter Weise geringen Temperaturschwankungen, wie sie der Wechsel in der Atmosphäre zum Beispiel mit sich bringt, aussetzt. Es scheiden sich dann zuerst nur kleine Kryställchen aus, sobald die Temperatur wieder ganz allmählich steigt, lösen

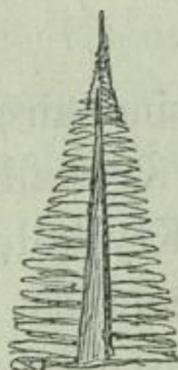
sich nur die feinsten und kleinsten Körper auf und die grösseren bleiben zum Theil noch erhalten; wenn nun wieder neue Abkühlung eintritt, lagert sich die neugebildete feste Substanz hauptsächlich an die noch vorhandenen Reste der ersteren wieder an und vergrössert sie hinreichend, um zu genügen, dass bei fernerer Wiederholung dieses Vorganges zu Gunsten einiger grösserer die kleineren Individuen aufgezehrt werden. Man kann hierbei in eben demselben Sinne vom Recht des Stärkeren sprechen, wie bei organisirten Wesen.

Versuchte man, das genannte Verfahren der Temperaturschwankungen auch bei diesen Untersuchungen anzuwenden, so giebt es in einigen Fällen günstige, in anderen dagegen unbrauchbare Resultate. Ueberaus grosse Schwierigkeiten hat es aber, sei es durch Verstellung der Flamme, sei es durch Aufblasen eines sehr schwachen Luftstromes auf das Objectfläschchen, die wiederholten Schwankungen der Temperatur innerhalb der zulässigen Gränzen zu halten. Man bleibt daher vielfach von der Gunst der Verhältnisse abhängig. In einem solchen Falle gelang es dem Verfasser, die folgende zweite Wachstumsart von Krystallen chromsauren Kalis, welche in den Figuren 92 bis 96 dargestellt ist, zu verfolgen. Die elementarsten, sichtbaren Körperchen waren ganz wie in Fig. 86, 87 und 88 schon dargestellt worden ist, dann begann ein sehr schnelles Wachsen einer Mittelrippe, welche sich, wie in Fig. 92 ange-

Fig. 92.



Fig. 93.



geben, zu ziemlicher Länge ausdehnte und bald dicke, unter rechtem Winkel gestellte, in einer Ebene liegende Seitenansätze in fiederartiger Form nach der Breite hin anfügte, Fig. 93; diese letzteren entwickelten sich immer dicker, bis sie schliesslich die Gestalt scharfer, ziemlich kleiner Krystalle derselben Form und den als wahrscheinlich vermutheten Endflächen $\bar{P} \infty$ annahmen, Fig. 94 (a. f. S.). Wenn diese zu einer gewissen Vollständigkeit angewachsen waren, verdickte und erbreiterte sich die Spitze in scharfer, dachförmiger Gestalt, Fig. 95 und 96, und wurde

offenbar die Stelle, wo die Endflächen sich anbauten. Leider konnte man das Weiterwachsen der Exemplare nicht ver-

Fig. 94.

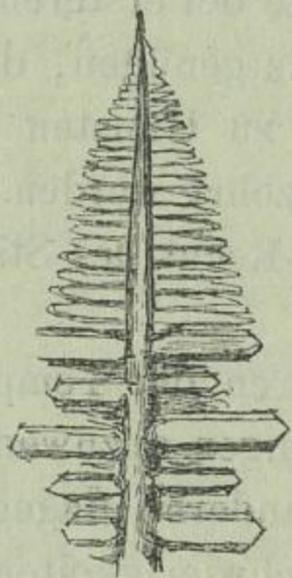


Fig. 95.

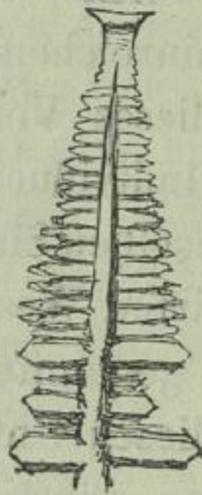
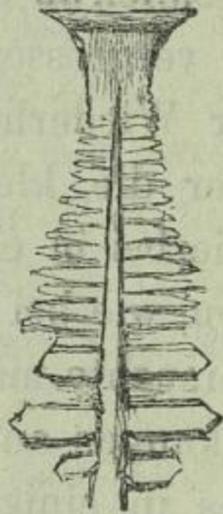


Fig. 96.



folgen und bis zur Ausfüllung des zwischen den einzelnen Seitenkrystallen bleibenden Raumes fortsetzen. Es dürfte aus obiger Krystallentwicklung die Combination $P_{\infty}, \infty \check{P}_{\infty}, P_{\infty}$ herausgekommen sein, wenn sie ungehindert weiter zu beobachten gewesen wäre.

Früher schon haben wir einen analogen, in ähnlicher Weise verlaufenden Fall der Krystallisation bei kohlsaurem Calcium, krystallisirt aus Calciumchloridgrundmasse, in den Figuren 43 bis 47 kennen gelernt; dort waren zwar die Seitenkrystalle geneigt gestellt, aber die ganze Art der Vollendung des Krystallbaues schliesst sich, wie aus dem Vergleich der Figuren hervorgeht, an die vorher beschriebene eng an.

Die beiden in Rede stehenden Fälle sind ausgezeichnete Beispiele, wie bei denselben Substanzen das Krystallwachsthum verschieden, und wie von ihm die Form der Krystalle selbst abhängig sein kann. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass der Mannigfaltigkeit der Krystallcombinationen ein und derselben Substanz eine wechselnde Krystallbauart entspricht.

Es ist jedenfalls höchst auffällig, dass Krystallisationen, welche wie hier unter annähernd gleichen Verhältnissen erfol-

gen, doch nach wechselnden Gesetzen vor sich gehen. So bleibt z. B. bei der ersten Krystallisationsart des Kaliumchromats die von dem primitivsten Isolirungscomplex (Fig. 86) vorgeschriebene Breite für die Folge bestehen und die Anziehung für neue Substanz liegt an den Enden. Hingegen bei der zweiten Art des Wachstums findet gleichzeitig eine Ausdehnung nach der Länge und nach der Breite statt und bei ihr beginnt schon eher die Entwicklung der Endflächen, noch ehe die Bildung der Seitenflächen begonnen hat. Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass den elementarsten, im Molecül thätigen Kräften der Attraction und Repulsion bei der Erhärtung der Materie in der einen oder anderen Art des Wachsens und Entwickelns Genüge geschehen kann. Doch sind wir gehalten, nicht beliebig viele Fälle dieser Art anzunehmen; vielmehr dürfte es, wie bei einer Gleichung höheren Grades, mehrere Resultate geben, welche denselben Ausgangsbedingungen entsprechen, oder in anderer Weise ausgesprochen, giebt es mehrere Gleichgewichtslagen, durch welche einer bestimmten Kräftegruppierung Genüge gethan werden kann.

Es bleibt uns noch zu erwähnen übrig, dass auch eine um die Hälfte an Kaliumchromat verminderte Lösung dieselben vorher beschriebenen Krystalle anschiessen liess; nur schienen sie im Allgemeinen weniger gross und scharf zu sein.

Die auf etwa $\frac{1}{4}$ verdünnte Lösung des Chromats verhinderte selbst bei ruhigster Abkühlung, wegen der sich in besonders hohem Grade bemerkbar machenden Krustenbildungen an den inneren Wänden des Objectfläschchens, jede Betrachtung der in der Masse zur Entwicklung gelangenden Ausscheidungen.

Schwefelsaures Kalium. Wenn man Kaliumsulfat nach bekanntem Verfahren in Salpeter löste, so bedurfte es ziemlich hoher Temperatur, um das Salz zum Verschwinden zu bringen. Die Ausscheidungen gingen, im Vergleich zu früher, in ruhiger Art und Weise vor sich; sie waren grösser und nicht, wie man dies wohl aus dem Isomorphismus mit dem vorhin stu-

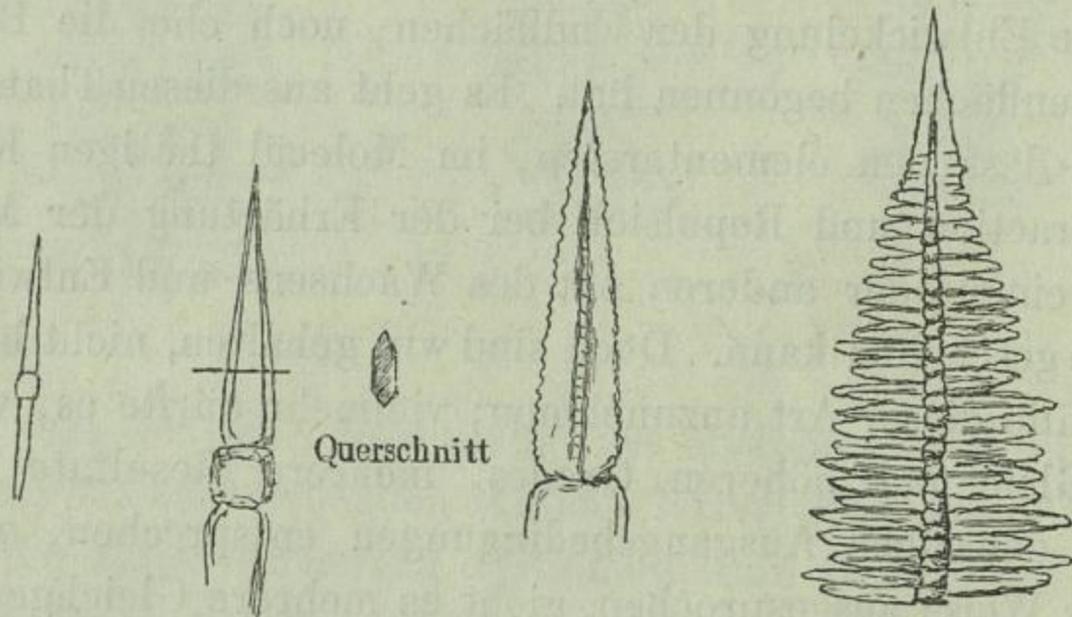
dirten Salze hätte glauben können, diesem völlig gleich. Für die beim Kaliumchromat zuerst beschriebene Krystallform fehlte hier jede Analogie, dagegen erinnern die in den Figuren 97 bis 100 zur Abbildung gebrachten Kaliumsulfatkrystalliten auf den ersten Blick an die zweite Wachstumsart. Aus kurzen Massen-

Fig. 97.

Fig. 98.

Fig. 99.

Fig. 100.



complexen schiessen lange und spitze Mittelrippen, Fig. 97 und 98, von zusammengedrückt, sechseckigem Querschnitt hervor. Diese verdicken sich in ihrer Mitte zu einem wenig erhöhten Grad und erbreitern sich unter Annahme schwach gezackter Ränder, Fig. 99, nicht sehr bedeutend; nunmehr setzen sich mit ziemlicher Beschleunigung dicht gestellte, senkrechte Seitenstiele an, Fig. 100. Gelingt es, die Wachsung der Krystalliten durch ruhige Abkühlung längere Zeit zu verfolgen, so findet eine fortwährende Verlängerung und Erbreiterung bis zu 1 bis 2 mm Länge und Wucherung zahlloser neuer Stielchen statt, ohne dass eine Begränzung des Wachstums, wie bei chromsaurem Kali, zu bemerken gewesen wäre. Ueberhaupt war das Bestreben zur Entwicklung eben begränzter Formen hier keineswegs stark ausgeprägt.

Erfolgte die Abkühlung des Salzes verhältnissmässig schnell, oder verdünnte man die Lösung, so bemerkte man beiderseitig kurze spiessige Krystalliten, wie sie Fig. 101, 102 und 103, letztere in zwillingsartiger Kreuzlagerung, darstellt.

Wir wollen mit diesen wenigen Versuchen der Mikrokry-
stallisationsstudien im feurigen Fluss uns begnügen. Die Be-

Fig. 101.



Fig. 102.



Fig. 103.



obachtungen sind zeitraubend und für die Augen sehr anstren-
gend. Schon eine oberflächliche Durchsicht lehrt uns, dass der
Gegenstand noch ausserordentlicher Erweiterung fähig ist, und
dass die vom Verfasser eingeschlagene Untersuchungsmethode
geeignet ist, neue Aussichtspunkte für die Mikrokrytallographie
zu eröffnen.

Bemerkung: In der Erwartung, dass sowohl vom allge-
mein chemischen als auch mineralogischen Interesse im Sinne
der vorstehenden Untersuchungen weiter gearbeitet werden
wird — vielleicht auch für die Anschauung des Krystallwachs-
thums bei chemisch mineralogischen Vorlesungen von dem vor-
stehend beschriebenen Apparate Gebrauch gemacht werden
könnte —, hat der Verfasser, um andere der mühevollen Zu-
sammenstellung und Justirung des Instrumentes zu überheben,
sich mit der optischen Werkstätte des Herrn Carl Zeiss in
Jena in Verbindung gesetzt und die bereitwillige Zusage für
die Herstellung von Einrichtungen obiger Art erhalten.



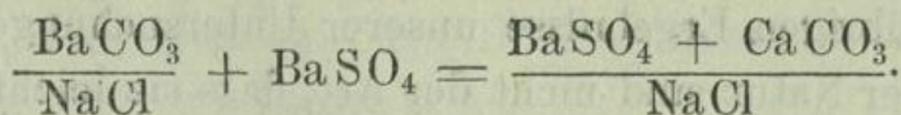
R ü c k b l i c k .

Bevor wir unsere Abhandlungen schliessen, wollen wir in kurzen Sätzen die in den vorstehenden Blättern niedergelegten, hauptsächlichsten Resultate registriren:

- 1) Im Allgemeinen ist nachdrücklich auf die ausserordentliche Neigung aller hier behandelten geschmolzenen Salze hinzuweisen, andere unorganische Verbindungen in Lösung zu nehmen.
- 2) Löst man in einer nicht zu schwer schmelzbaren, unorganischen Substanz eine andere, so dass nicht schon von vornherein Umsetzungen erfolgen, aus welchen unlösliche Verbindungen in fester Form resultiren, so scheidet sich der gelöste Körper bei der Abkühlung in Krystallform aus und der Schmelz- und Erstarrungspunkt sinkt in den meisten Fällen recht beträchtlich.
- 3) Die entstehenden Formen der Krystalle sind meist einfach und regelmässig, aber in ihrer Entwicklung von sehr complicirten Verhältnissen abhängig, hauptsächlich von der Schnelligkeit der Erstarrung, indem bei hoher Wärme und verlangsamter Erkaltung die Individuen sich besser formiren, als bei niedriger Wärme und schneller Erkaltung. In den meisten Fällen erübrigen auch noch eigenthümliche, für die Bildungsweise der Krystalle höchst interessante Entwicklungsstufen, welche über die Art und Weise, wie die kleinsten erhärteten Körperelemente sich

gruppieren und lagern, wichtige Aufschlüsse geben. (Longuliten, Globuliten, Krystalliten.)

- 4) Die Quantität, in welcher der zu lösende Körper von seinem Lösemittel aufgenommen wird, ist abhängig von der aufgewendeten Temperatur. Soweit hierüber die bei Abfassung dieser Abhandlung gemachten Erfahrungen reichen, bedingt höhere Wärme auch eine höhere Lösecapacität, ganz wie bei den unter gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern.
- 5) Bei gleichartig zusammengesetzten Substanzen gelang es mehrfach, ähnlich wie auf wässerigem Wege, Isomorphie zu constatiren.
- 6) Besondere Neigungen verrathen manche Verbindungen, mit anderen in Wechselersetzung zu treten; doch sind die Umlagerungen im feurigen Fluss meist sehr abweichend von denjenigen wässeriger Lösungen. Der Verlauf der Zersetzung geschieht augenscheinlich nach denselben Gesetzen, wie sie beim wässerigen Wege bestimmt sind, so dass grössere oder geringere Leichtigkeit, oder absolute Unlöslichkeit für diese Verhältnisse entscheidend sind.
- 7) Die meisten der Verbindungen stimmen, auf feurig-flüssigem Wege krystallisirt erhalten, im Wesentlichen in Krystallsystem und Krystallflächen mit denjenigen, welche künstlich auf nassem Wege hergestellt werden können, und solchen, wie sie sich in der Natur finden, überein, doch ist meist der Habitus der Krystalle, je nach dem Lösemittel, verschieden.
- 8) Es gelingt, unter Benutzung gewisser Schmelzlösemittel, andere sonst unschmelzbare oder unlösliche und auf keine Weise in Reaction zu bringende Körper an bestimmten Umsetzungen Theil nehmen zu lassen; z. B. ist es nicht schwer, in geschmolzenem Kochsalz zwischen kohlen-saurem Barium und schwefelsaurem Calcium einen Austausch der Metalle zu veranlassen nach der Gleichung:



- 9) Die stattfindenden Wechselersetzungen gehen in feurig-flüssigen Lösungen und in wässerigen Flüssigkeiten zwischen denselben Körpern keineswegs parallel. Es giebt Fälle, in denen der pyrochemische Weg gerade die umgekehrte Reaction des hydratischen liefert.
- 10) Das geschmolzene Kochsalz löst die bei höheren Temperaturen beständigen Chloride, Sulfate und theils auch Carbonate unter beträchtlicher Erniedrigung des Schmelzpunktes mit Leichtigkeit und lässt sie beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Hierbei verhält es sich den gelösten Körpern gegenüber in chemischer Beziehung indifferent.
- 11) Calciumchlorid hat die Neigung, mit den meisten ihm zugeführten Salzen sich umzulagern.
- 12) Natriumsulfat geht mit Bariumcarbonat, im Gegensatz zu den Carbonaten von Barium und Strontium, eine für die Technik wichtige Umsetzung zu Soda und Bariumsulfat ein.
- 13) In den geschmolzenen, alkalischen Nitraten lassen sich Fällungen nach denselben Gesetzen, wie auf wässerigem Wege, vornehmen.
- 14) Die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies sind in ihren Formen isomorph, ohne besondere charakteristische Unterschiede, gleichviel aus welchem Lösemittel sie hervorgegangen sind, erkennen zu lassen.
- 15) Die Carbonate der alkalischen Erden krystallisiren rhombisch und isomorph, doch sind die Formen, entsprechend der Grundmasse, um Weniges verschieden. Eine Ausnahme hiervon macht das kohlen saure Calcium, welches auf pyrochemischem Wege den rhombischen und rhomboëdrischen Dimorphismus beibehält. Die rhomboëdrischen Gestalten wurden aus geschmolzener Soda und aus nitratischen Grundmassen erhalten.
- 16) Mehrfach sind wir auf amorph erstarrende Verbindungen gestossen, für welche es aber nicht mit Sicherheit gelang, die Ursache der glasartigen Erstarrung aufzufinden.

Die übrigen Ergebnisse unserer Untersuchungen krystallogenetischer Natur sind nicht der Art, dass sie leicht in wenigen

Worten resumierend niedergelegt werden könnten. Wir wollen uns daher damit begnügen, nur auf einige wesentliche Punkte derselben hinzuweisen.

- 17) Je nach dem Grade der Schnelligkeit, mit welchem die Abkühlung und der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand erfolgt, sind bei ein und demselben Körper die Producte der Krystallisation in Form, Grösse und Regelmässigkeit verschieden.
- 18) Ist für die sich isolirenden Einzeltheilchen Zeit genug vorhanden, sich mit Ruhe zu gruppieren, so resultiren nur schöne und regelmässige Krystalle; bei beschleunigter Wärmeentziehung dagegen erübrigen zwar ebenfalls noch Körper von regelmässig symetrischer Form, doch fehlt ihnen meist die polyëdrische Begränzung, und die dem Körper zukommende krystallographische Form ist nur andeutungsweise zu erkennen. In solchem Falle sind häufig nur besonders bevorzugte Richtungen die Sammelstätten für die erhärtende Materie.
- 19) In gleich hohem Maasse wie die Ruhe, influirt die Concentration der Schmelzlösungen auf die Entwicklung der Krystalle, indem concentrirte Flüssigkeiten bei gleicher Abkühlungsdauer wesentlich bessere Gruppierung als dünnere ergaben. Die in diesem Unstande beruhenden Verschiedenheiten sind bei ein und derselben Verbindung so bedeutend, dass bei schwachen Lösungen manchmal kaum noch Aehnlichkeiten mit den Producten der stärkeren aufzufinden sind, z. B. salpetersaures Barium oder Strontium in dünnen Salpeterlösungen im Objectfläschchen.
- 20) Die meisten chemischen Verbindungen passiren, bevor sie die scharfe Krystallgestalt annehmen, eigenthümliche Entwicklungsstadien, indem sich an unvollkommene, skeletartige Gebilde continuirlich nach bestimmten Gesetzen neue Materie ansetzt und so verschiedene Stufen des Aufbaues, wie solche in den Bildern mehrfach dargestellt worden sind, durchschreiten.

- 21) Ein allgemein gültiges Gesetz, nach welchem die Isolirung und Zusammenlagerung der kleinsten Theilchen erfolgt, lässt sich nicht auffinden. Ob wirklich kleinste Sphäroide die elementarste Isolirungsform sind (Vogelsang) und später durch Aneinanderreihung und Verschmelzung den Endkrystall ausmachen, gewissermaassen als Bausteine dienend, darüber konnte man bei den niedrigen Vergrößerungen keine Gewissheit erlangen.
- 22) Weder in demselben krystallographischen System, noch bei ein und demselben Körper, findet die Lagerung und Gruppierung nach derselben Art statt. Doch ist, wie bei den Sulfaten der alkalischen Erden, welche aus kochsalziger Grundmasse krystallisirt sind, mehrfach ganz dieselbe Entwicklungs- und Krystallform für eine Reihe isomorpher Verbindungen gefunden worden.
- 23) Besondere Beachtung verdienen die an einen Stiel als Mittelrippe senkrecht oder geneigt sich symmetrisch ansetzenden primären Krystalle, welche nach vollendeter Wach- sung und Ausfüllung der einspringenden Ecken einen dem ersten in Krystallform gleichen oder ähnlichen secundären Hauptkrystall zusammensetzen, z. B. kohlsaures Calcium in rhombischer Form aus Calciumchloridgrundmasse erhalten und chromsaures Kalium aus Salpeter im Object- fläschchen.

Nunmehr wollen wir unsere Studien beschliessen. Manche merkwürdige und räthselhafte Thatsachen haben wir gefunden. Wohin wir unser Auge wenden, sehen wir unter der staunen- erregenden Regelmässigkeit eine solche Mannigfaltigkeit und Vielheit der Formen, dass unser anfänglich gestecktes Ziel weit sich entfernt hat; wir irren noch auf unentdeckten Gebieten, welche auf lange, lange Jahre dem Forschergeist reiche Nahrung bieten, aber auch schwere Aufgaben zu lösen geben werden. Hier, wie in allen Naturwissenschaften, besteht gewöhnlich die Lösung einer Aufgabe darin, dass man an ihre Stelle andere setzt, welche einer späteren Erledigung harren.

