

Über die Auflösung von Natriumchlorid- und von Natriumchlorat-Kristallen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

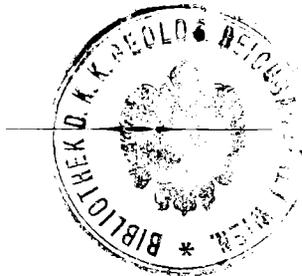
der

hohen philosophischen Fakultät der Königl. Christian-
Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Walter Poppe

aus Hamburg.



STUTT GART 1914.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele & Dr. Sproesser.

Referent: Prof. Dr. Johnsen.
Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1914.

Kiel, den 23. Mai 1914.

Zum Druck genehmigt:
Dr. Dieterici,
z. Zt. Dekan.

Separat-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc. Beil.-Bd. XXXVIII.

Druck von Carl Grüniger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

Über die Auflösung von Natriumchlorid- und von Natriumchlorat-Kristallen.

Von

Walter Poppe.

Mit 8 Textfiguren.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	363—369
B. Experimenteller Teil	369—412
I. Versuche mit NaCl-Kristallen bei 30° C	369—402
a) Apparate und Methoden	369—375
b) Versuche mit würfelförmigen Ausgangskörpern	375—389
1. bei 0,5 % Untersättigung	375—383
2. bei 1 % Untersättigung	383—386
3. bei 2 % Untersättigung	386—388
c) Versuche mit Kombinationen von Würfel und Rhombendodekaeder als Ausgangskörpern	389—396
d) Versuche mit Kombinationen von Würfel und Oktaeder als Ausgangskörpern	396—402
II. Versuche bei 30° mit NaClO ₃ -Kristallen bei 0,5 %, 1 %, 2 % Untersättigung	402—412
C. Theoretischer Teil: Die Sättigungskonzentration (Löslichkeit) verschiedener Kristallflächen	412—420
D. Schluß: Die Auflösung der Kristalle	420—428

A. Einleitung.

Absehend von allen physikalisch-chemischen Prozessen, die das Wachstum und die Auflösung von Kristallen bewirken und begleiten, hat A. JOHNSEN¹ eine Theorie des Wachstums und der Auflösung der Kristalle aufgestellt. Da letztere die Grundlage

¹ A. JOHNSEN, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Leipzig. 1910.

der vorliegenden Untersuchungen über die Auflösung von Chlor-natriumkristallen bildet, mögen ihre wesentlichen Prinzipien kurz erläutert werden.

Die Grundannahme ist die, daß jede ebene Fläche an einem Kristall beim Wachstum bzw. bei der Auflösung unter konstant bleibenden Bedingungen eine konstante Verschiebungsgeschwindigkeit, d. h. Normalengeschwindigkeit ihrer Parallelverschiebung, besitzt, die unabhängig von der relativen Ausdehnung der Fläche ist. Es bleibt hierbei ganz gleichgültig, ob die Fläche eine natürlich entstandene ist, oder ob sie künstlich durch Anschleifen hergestellt wurde. Flächen von unendlich kleiner Ausdehnung, die also nur in einer Kante oder Ecke den Kristall tangieren, werden als virtuelle Flächen bezeichnet. Auch sie haben für gegebene Versuchsbedingungen eine ihnen eigene Verschiebungsgeschwindigkeit und können unter gewissen Umständen zu reellen Flächen werden. Aus der Annahme der konstanten Verschiebungsgeschwindigkeiten ergibt sich, daß ein Kristall sich beim Wachstum mit Flächen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit zu umgeben strebt, während bei der Auflösung sich Flächen größter Auflösungsgeschwindigkeit ausbilden werden. Hierbei bedeutet „Auflösungsgeschwindigkeit“ die Geschwindigkeit der zentripetalen Flächenverschiebung, Wachstumsgeschwindigkeit diejenige der zentrifugalen Flächenverschiebung. Bringt man also einen beliebigen Kristallkörper (d. h. einen Kristall ungeachtet seiner natürlichen oder künstlichen Form) in eine unter- oder übersättigte Lösung seiner Substanz, so werden sich an seinen Ecken und Kanten Flächen ansiedeln, die im weiteren Verlauf des Prozesses teils wieder verschwinden, teils sich vergrößern werden, bis schließlich keine Veränderung der vorhandenen Flächenzahl mehr eintritt. Dann ist der Endkörper erreicht, d. h. ein Körper, dessen Flächen sich nach Zahl und Richtung nicht mehr ändern. Gehen wir beim Wachstum von einem praktisch punktförmigen Keim aus, so wird der Endkörper von den Flächen mit den im allgemeinen absolut kleinsten Wachstumsgeschwindigkeiten begrenzt sein, deren Ursprungsdistanzen im Verhältnis der Verschiebungsgeschwindigkeiten stehen werden. Gehen wir von einem beliebig gestalteten Ausgangskörper aus, so wird beim Wachstum derselbe Endkörper erreicht, unter Umständen allerdings erst in unendlich langer Zeit.

Bei der Auflösung ist hingegen der Endkörper vom Ausgangskörper nicht unabhängig. Haben z. B. bei einer regulär kristallisierenden Substanz Würfel und Rhombendodekaeder die absolut größten Auflösungsgeschwindigkeiten V , zwischen denen die Beziehung

$$1 < \frac{V_{110}}{V_{100}} < \sqrt{2}$$

bestehen, so wird ein würfelförmiger Ausgangskörper sich bei der Auflösung nicht ändern, eine Kugel aber ein Rhombendodekaeder als Endkörper der Auflösung liefern. Eindeutigen Aufschluß über die Flächen absolut größter Auflösungsgeschwindigkeit kann man also nur erhalten, wenn man eine Kugel der Auflösung unterwirft. Dann haben alle Flächen zu Beginn des Versuches gleiche „virtuelle Zentraldistanz“ (BECKE) und nach Durchlaufen verschiedener Auflösungskörper, bei denen die Flächen mit geringerer Auflösungsgeschwindigkeit immer kleiner werden und schließlich verschwinden, wird sich der Endkörper der Auflösung ausbilden. Dieser ist in den meisten Fällen begrenzt von den Flächen mit den absolut größten — gleichen oder ungleichen — Auflösungsgeschwindigkeiten. Daß dieses jedoch nicht unbedingt der Fall sein muß, daß also am Endkörper der Auflösung auch bei kugelförmigem Ausgangskörper eine Fläche auftreten kann, deren Auflösungsgeschwindigkeit kleiner ist als die einer Fläche, die am Endkörper nicht auftritt, möge folgendes Beispiel erläutern. Bei einem tetragonal holoedrischen Kristall mögen $\{001\}$, $\{111\}$ und $\{110\}$ die absolut größten Auflösungsgeschwindigkeiten V haben, deren Größenverhältnis durch die Relation

$$V_{\{110\}} > V_{\{111\}} > V_{\{001\}}$$

gegeben sei. Wie aus der nebenstehenden Fig. 1 ersichtlich ist, tritt die Pyramide am Endkörper der Auflösung nicht auf, trotzdem ihre Auflösungsgeschwindigkeit größer ist als die der Basis. Fig. 1 zeigt einen Schnitt // $(1\bar{1}0)$ durch den Ausgangskörper, zwei Auflösungskörper und den Endkörper der Auflösung. Fig. 2 erläutert den analogen Fall für das Wachstum einer Kugel oder eines praktisch punktförmigen Kristallkeims. Es resultiert ein Endkörper, an dem $\{111\}$ nicht auftritt, obwohl ihre Wachstumsgeschwindigkeit V_{111} kleiner ist als die Wachstumsgeschwindigkeit V_{001} der Fläche (001) .

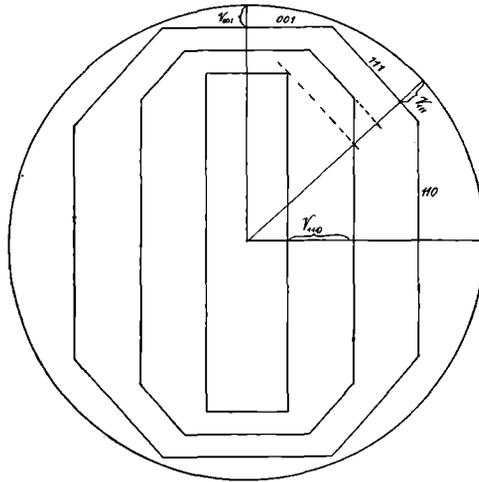


Fig. 1.

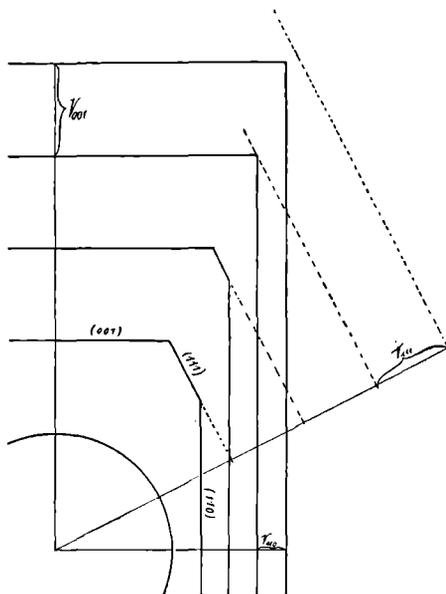


Fig. 2.

Es ergibt sich also, daß auch, wenn man eine Kugel als Ausgangskörper wählt, das Auftreten einer Fläche am Endkörper außer von ihrer relativen Verschiebungsgeschwindigkeit auch von ihrer Lage zu den Nachbarflächen abhängt. Mathematisch läßt sich diese Abhängigkeit für den Vorgang der Auflösung etwa folgendermaßen formulieren.

Es sei φ der Normalenwinkel, der von den am Endkörper der Auflösung auftretenden Flächen f_1 und f_2 gebildet wird, deren Auflösungs-geschwindigkeiten v_1 und v_2 sind; der Winkel ϱ werde eingeschlossen von den Normalen der Fläche f_2 und einer am Endkörper nicht auftretenden Fläche f_3 mit der Auflösungs-geschwindigkeit

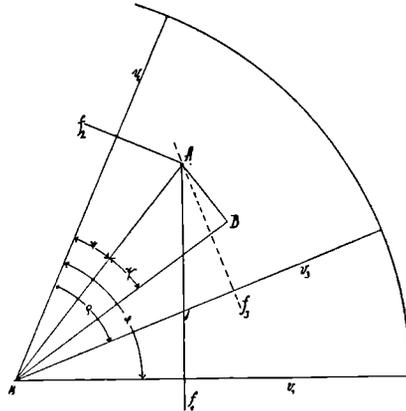


Fig. 3.

keit v_3 . v_1 , v_2 und v_3 sind die bis zum Verschwinden von f_3 von den Flächen zurückgelegten Strecken, wenn man die bis dahin verflossene Zeit gleich 1 setzt. Wie aus Fig. 3 sofort ersichtlich ist, kann f_3 , obwohl $v_3 > v_2$, am Endkörper der Auflösung nicht auftreten, wenn

$$\varrho > 2\psi,$$

wo ψ der aus der Fig. 3 ersichtliche Hilfswinkel ist. Für $\varrho = 2\psi$ wird $v_2 = v_3$, wie Fig. 3 zeigt. Ist r der Kugelradius, so ist ψ bestimmt durch die Gleichung

$$\text{tg } \psi = \frac{r - v_1}{(r - v_2) \sin \varphi} - \text{cotg } \varphi, \dots \dots \dots (1)$$

die durch einfache Umformung aus der Beziehung

$$\frac{r - v_1}{\cos(\varphi - \psi)} = \frac{r - v_2}{\cos \psi} \dots \dots \dots (2)$$

hervorgeht.

Wird $v_1 = v_2$, so wird

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1 - \cos \varphi}{\sin \varphi} = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}; \dots \dots \dots (3)$$

mithin wird dann

$$2 \psi = \varphi \dots \dots \dots (4)$$

und die obige Bedingung artet aus in $\varrho > \varphi$; d. h. in einer Zone, in der zwei nicht parallele Flächen f_1 und f_2 mit gleicher Auflösungs- geschwindigkeit $v_1 = v_2$ liegen, müssen bei vorhandenem Sym- metriezentrum am Endkörper alle diejenigen Flächen auftreten, deren Geschwindigkeiten v größer als $v_1 = v_2$ sind. Dieser Satz ist von besonderer Bedeutung für reguläre Kristalle.

Wird $v_2 = v_3$, so muß, wenn f_3 virtuell bleiben soll, Gleichung 2 übergehen in

$$\frac{r - v_1}{r - v_2} = \frac{\cos\left(\varphi - \frac{\varrho}{2}\right)}{\cos \frac{\varrho}{2}}$$

Wird v_3 größer als v_2 , so muß, damit wieder f_3 am Endkörper virtuell bleibt

$$\frac{r - v_1}{r - v_2} < \frac{\cos\left(\varphi - \frac{\varrho}{2}\right)}{\cos \frac{\varrho}{2}} \dots \dots \dots (5)$$

oder

$$v_1 > r - (r - v_2) \frac{\cos\left(\varphi - \frac{\varrho}{2}\right)}{\cos \frac{\varrho}{2}} \dots \dots \dots (5a)$$

werden.

Diese Formel möge jetzt auf die einfachen Formen des regu- lären Systems angewandt werden. Es sei $f_1 = (110)$, $f_2 = (001)$, $f_3 = (111)$, ihre Geschwindigkeiten v_{110} , v_{001} , v_{111} , dann wird $\varphi = 90^\circ$, $\varrho = 55^\circ 44'$. Aus Gleichung 5 ergibt sich dann für die Forderung, daß $v_{111} > v_{001}$ und daß trotzdem (111) am Endkörper virtuell bleibt, die Ungleichung

$$\frac{r - v_{110}}{r - v_{001}} < \operatorname{tg} \frac{\varrho}{2} < \operatorname{tg} 27^\circ 52' < 0,5287.$$

Bei diesem Verhältnis der Ursprungsdistanzen $\frac{r - v_{110}}{r - v_{001}}$ können Würfel und Rhombendodekaeder jedoch nicht in Kombination

miteinander auftreten; denn dazu muß das Verhältnis der Ursprungsdistanzen der Bedingung

$$\frac{r - v_{110}}{r - v_{001}} > \frac{1}{\sqrt{2}} > 0,7063$$

gehörten.

Es ergibt sich also: Treten am Endkörper der Auflösung $\{110\}$ und $\{001\}$ auf, so muß auch $\{111\}$ auftreten, falls $v_{111} > v_{110}$ ist.

Aufgabe dieser Arbeit war es nun, die grundlegende Voraussetzung dieser Theorie, daß jede Fläche eines Kristalls unter konstanten Bedingungen eine konstante Verschiebungsgeschwindigkeit besitzt, für den Vorgang der Auflösung experimentell zu beweisen. Für das Wachstum ist dieses bereits von C. FASTERT¹ am Chlornatrium getan worden. Ferner sollte untersucht werden, ob eine Abhängigkeit der Form der Auflösungskörper vom Grade der Untersättigung nachzuweisen ist.

B. Experimenteller Teil.

I. Versuche mit NaCl-Kristallen bei 30° C.

a) Apparate und Methoden.

Es wurde zunächst ebenfalls Chlornatrium gewählt, und zwar wurden aus klaren Steinsalzspaltungsstücken hergestellte Kristallkörper verschiedener Gestalt in einem ca. 16 l fassenden Thermostaten nach OSTWALD der Auflösung unterworfen. Damit die Konzentration der Lösung durch die von den Kristallen gelöste Substanzmenge nicht merklich beeinflußt wurde, wurden die Versuche stets mit der großen Menge von 14 l Lösung angestellt; diese Lösung wurde auch noch von Zeit zu Zeit dadurch korrigiert, daß das der aufgelösten Menge Chlornatrium entsprechende Wasserquantum hinzugefügt und dann die gleiche Menge Lösung herauspipettiert wurde. Gegen Verdunstung schützte eine 2,5 cm dicke Schicht von $1\frac{1}{2}$ l Paraffinöl. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 30° und wurde mit Hilfe eines Toluol-Quecksilberregulators auf 0,1° konstant gehalten. Die Lösung wurde gerührt mit Hilfe eines Glasrührers, der durch einen Heißluftmotor getrieben wurde.

¹ C. FASTERT, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXIII. p. 265—324. 1912.

Zur Befestigung und Bewegung der Kristalle wurde zunächst ein Apparat verwendet, der auf nebenstehender Photographie wiedergegeben ist. Er war dem in der Technik vielfach angewandten Planetenrührer nachgebildet und ermöglichte, daß der Kristall sowohl eine Drehung um seine eigene Achse als

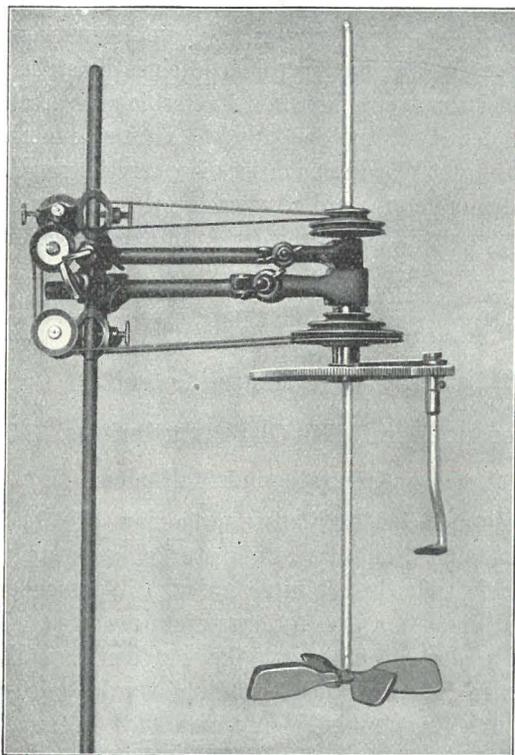


Fig. 4 (ca. $\frac{1}{5}$ nat. Gr.).

auch eine Rotation um die zentrale Achse des Apparates, also eine Planetenbewegung ausführte. Doch ergab dieser Apparat infolge seiner Kompliziertheit ziemlich viele Fehlversuche, da er sich zeitweilig ungleichmäßig drehte. Auch hatten die Kristalle schlecht an dem gläsernen Kristallträger, so daß sie ziemlich tief in Canadabalsam eingebettet werden mußten, wodurch die Oberfläche des Kristalls in unzuweckmäßiger Weise verkleinert wurde. Ferner

wurde durch den herumwirbelnden Kristallträger die Ölschicht ziemlich stark aufgewühlt, wodurch eine wenn auch geringe Verdunstung der Lösung bewirkt wurde. Diese zeigte sich dann in einem relativ beträchtlichen Abfallen der gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten.

Aus diesen Gründen wurde diese Methode verlassen und eine andere ausgearbeitet, die im wesentlichen derjenigen nachgebildet war, die A. JOHNSEN im Jahre 1910 bei seinen Auflösungsversuchen

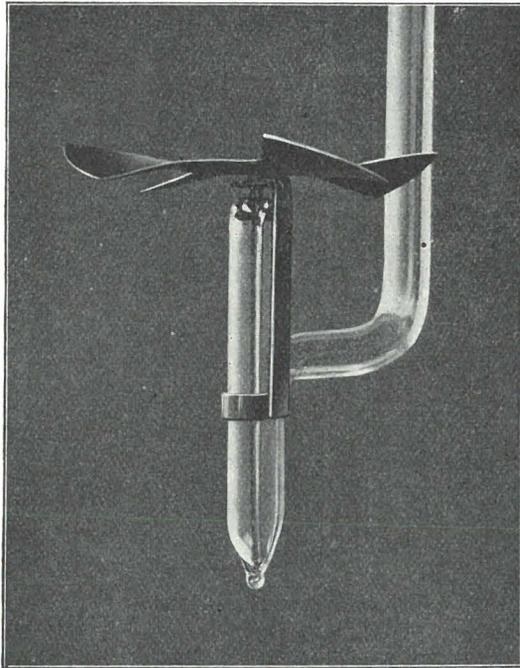


Fig. 5 (nat. Gr.).

verwandt hat. Der Kristall wurde bei dieser Versuchsanordnung aufgekittet auf einen Apparat, der in nebenstehender Photographie in natürlicher Größe abgebildet ist. Er bestand aus einem rechtwinkelig gebogenen Glasstab, an dessen etwa 4 cm langen horizontalem Schenkel ein kurzes Glasrohr senkrecht angeschmolzen wurde, dessen unteres Ende zu einer Spitze ausgezogen und zugeschmolzen und dessen oberes Ende in der Flamme etwas verengt worden war. Der vertikale Schenkel des Glasstabes war so

lang, daß er oben aus der Lösung herausragte, und mittels einer Klammer am oberen Rande des Thermostaten befestigt werden konnte. In das angeschmolzene Glasröhrchen wurde der aus reinem Nickel gefertigte Kristallträger eingesetzt, der aus einer kreisförmigen Scheibe bestand, aus der vier nachher schräg gebogene Flügel ausgeschnitten waren und in deren Mitte eine am unteren Ende spitze Achse eingelötet war. Um zu verhindern, daß der Träger durch die Strömung der Lösung nach oben gewirbelt würde, war an dem gläsernen Halter eine kleine Feder aus dem gleichen Metall befestigt, die über eine kleine, an der Achse festgelötete Scheibe faßte. Reines Nickel wurde gewählt, weil es durch die Chlornatriumlösung nicht angegriffen wird. Der Apparat wurde nur durch die Strömung der Lösung bewegt und drehte sich recht gleichmäßig. Doch war er ziemlich empfindlich in bezug auf die Stelle, an die er im Thermostaten gebracht wurde. Er spielte eigentlich nur in einem kleinen Bereich an. In dem einen Thermostaten, bei der Wiedergabe der einzelnen Versuche mit I bezeichnet, war dieser Bereich in der Nähe der Wandung des Thermostatengefäßes in gleicher Höhe wie der Rührer. In dem andern mit II bezeichneten Thermostaten lief der Kristallträger etwas seitlich unterhalb des Rührers. Nach einiger Übung gelang es sehr leicht, die betreffende Stelle gleich beim Einsetzen des Kristallträgers zu treffen. Es wurden auf diese Weise recht konstante Konvektionsbedingungen geschaffen, die ja für Auflösungsversuche unbedingt erforderlich sind. Es wurde auch darauf geachtet, daß alle im Thermostaten vorhandenen Gegenstände, wie der Regulator und das Thermometer, sich stets an derselben Stelle befanden, da eine Änderung eventuell die Strömungsverhältnisse beeinflussen konnte. Ein Nachteil des Apparates lag darin, daß die Umdrehungszahl des Kristalls während der einzelnen Versuche nicht gemessen werden konnte. Anstatt dessen wurde die Tourenzahl des Motors, der keinen Regulator besaß, von Zeit zu Zeit gemessen und durch Verstellen des Gasbrenners möglichst konstant gehalten. Bei der im allgemeinen angewandten Tourenzahl des Motors von 140 Umdrehungen in der Minute machte der gläserne Thermostatenrührer 123 Umdrehungen und das kleine Flügelrädchen mit dem Kristall 50 Umdrehungen in der Minute.

Die Lösung wurde aus reinem von KAILBAUM bezogenen Chlornatrium (Ph. G. IV) und destilliertem Wasser hergestellt,

bei Zimmertemperatur bis zur Salzausscheidung eindunsten gelassen und 14 l davon in den Thermostaten filtriert. Von dieser Lösung, die bei 30° noch merklich übersättigt war, wurde etwa 1 g in ein Wäggläschen pipettiert und der Na Cl-Gehalt durch Fällung mit Ag NO_3 und Wägung des Ag Cl nach der von FRESSENIUS¹ angegebenen Methode bestimmt. Diese Methode ist zwar bedeutend zeitraubender als die Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler Ag NO_3 -Lösung, doch erwies sich die letztere — mit $\text{K}_2 \text{Cr O}_4$ als Indikator — als nicht zuverlässig und genau genug. Dann wurde die zur Untersättigung erforderliche Menge Wasser hinzugefügt, die Lösung einige Zeit gut durchgerührt und die gleiche Menge Lösung herauspipettiert, um stets das konstante Volumen von 14 l Lösung zu haben.

Da ich bei dieser Gewichtsanalyse die Konzentration der Lösung auf 100 g Wasser bestimme, verstehe ich unter einer um a % untersättigten Lösung eine solche, die auf 100 g Wasser $s \frac{(100 - a)}{100}$ Na Cl enthält, wo s die Menge Na Cl ist, die die gesättigte Lösung auf 100 g Wasser enthält. Bei 30° ist $s = 36,03$ g (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 3. Aufl. 1905, p. 556). Eine Lösung, deren Untersättigung auf diese Art definiert ist, ist theoretisch keineswegs identisch mit einer Lösung, die durch Mischung von a cem Wasser mit $(100 - a)$ cem gesättigter Lösung entsteht. Der Unterschied ist allerdings bei geringen Untersättigungen nicht beträchtlich; er beträgt bei der größten von mir verwandten Untersättigung von 2 % ca. 0,3 %; denn eine durch Mischung von 98 cem bei 30° gesättigter Lösung mit 2 cem Wasser entstandene Lösung enthält auf 100 g Wasser 35,21 g Na Cl, während eine nach meiner Definition um 2 % untersättigte Lösung auf 100 g Wasser 35,31 g Na Cl enthält.

Da es sich als unmöglich erwies, eine Untersättigung von 0,1 % einigermaßen konstant zu halten, wurden die Versuche ausgeführt bei 0,5 %, 1 % und 2 % Untersättigung. Nur eine der Versuchsreihen ist bei 0,25 % Untersättigung ausgeführt worden. Höhere Untersättigungen als 2 % wurden nicht verwandt, weil sich schon bei dieser Konzentration und der gewählten Versuchsanordnung keine deutlichen Auflösungsflächen an den Kristallen ausbildeten, sondern nur eine Verrundung der Ecken und Kanten eintrat,

¹ FRESSENIUS, Quantitative Analyse. 6. Aufl. 1875.

die namentlich gegen Ende der Versuchsreihen so beträchtlich wurde, daß die Messungen sehr ungenau wurden.

Die zur Auflösung verwandten Kristallkörper waren klare Spaltungsstücke von Steinsalz, deren Flächen auf einer Glasplatte mit feinem Smirgel mattgeschliffen waren. Dieses war bei einigen Flächen erforderlich, da die Kanten beim Spalten zuweilen etwas unscharf wurden. Diese Flächen wurden, natürlich unter ständiger Kontrolle mit dem Winkelmaß, abgeschliffen, bis die Kanten ganz scharf waren. Um für alle Flächen gleiche Anfangsbedingungen zu haben, wurden auch die fehlerfreien Spaltflächen matt geschliffen. Als Ausgangskörper wurden zunächst Würfel gewählt, die entweder mit einer ihrer Flächen oder mit einer klein angeschliffenen Oktaederfläche aufge kittet waren. Das letztere erwies sich als vorteilhafter, weil dann drei Würfel Flächen vollkommen unberührt von der Kittstelle waren, die ja eine leider unvermeidliche Unstetigkeit darstellt.

Später wurden als Ausgangskörper der Auflösung Spaltungsstücke verwandt, an denen Rhombendodekaeder- bzw. Oktaederflächen angeschliffen waren. Das geschah bei den definitiven Versuchen mit Hilfe des WÜLFING'schen Schleifapparates¹. Die Abweichungen von der geforderten Lage waren nicht größer als 6—8 Minuten, in der Regel betrug sie nur 3—4 Minuten. Da dieses Anschleifen eine ziemlich zeitraubende Arbeit war, beschränkte ich mich darauf, an einem Kristall nur zwei parallele Oktaeder- bzw. Rhombendodekaederflächen anzuschleifen, was ja auch zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeiten vollkommen ausreichte.

Die Kristalle wurden vor und nach jedem Versuch gemessen und gewogen (Wägungsfehler = 0,0002 g). Die Zentraldistanzen wurden gemessen mittels eines Schraubentasters, der 0,01 mm abzulesen gestattete. Der Messungsfehler war, solange die Flächen noch eben waren, nicht größer als $\pm 0,01$ mm; war die Auflösung jedoch weiter vorgeschritten, so waren die Flächen stark gekrümmt, was die Messung der Zentraldistanzen sehr erschwerte, so daß der Messungsfehler zuweilen bis auf $\pm 0,03$ mm anstieg.

Bei der Ausführung der Versuche wurde der sorgfältig gereinigte, gewogene und gemessene Kristall in der Mitte des oben, p. 371 f., beschriebenen Flügelrädchens mit etwas Canada-

¹ WÜLFING, dies. Jahrb. 1901. II. p. 1.

balsam aufge kittet, und dieses in den gläsernen Halter eingesetzt. Dann wurde der Motor in Bewegung gesetzt, der kleine Apparat mit dem Kristall einen Augenblick in eine gesättigte Chlornatriumlösung getaucht und dann in den Thermostaten eingeführt. Das Eintauchen in gesättigte Lösung geschah, um eine gleichmäßige Benetzung des Kristalls herbeizuführen und zu verhindern, daß etwas Öl beim Passieren der Ölschicht im Kristall haften blieb. Aus dem gleichen Grunde wurden die Kristalle vor den Versuchen sorgfältig mit Alkohol und Äther gereinigt und dann nur mit der Pinzette angefaßt, da geringe Spuren von Öl und anderen Verunreinigungen die Adhäsionsbedingungen an den Flächen beeinflussen und so zur Bildung von Ätzfiguren beitragen können. Ich habe infolge dieser Vorsichtsmaßregeln auch nur in den seltensten Fällen Ätzfiguren auf den Flächen erhalten. Wenn sich solche ausbildeten, wurden die Kristalle von den weiteren Messungen ausgeschieden. Am Schluß der Versuche wurde der Kristallträger aus der Lösung herausgenommen und der Kristall sofort mit Alkohol abgespült und mit Äther von der Unterlage abgelöst.

b) Versuche mit würfelförmigen Ausgangskörpern.

1. Bei 0,5 % Untersättigung.

Die folgenden Tabellen No. 1—4 geben Versuche wieder, die bei 0,5 % Untersättigung mit Würfeln als Ausgangskörpern angestellt wurden. Zu ihnen wurde, wie zu allen mitgeteilten Versuchen, der oben p. 371 f. beschriebene kleine Apparat verwandt. In den Tabellen bedeutet t die Zeit in Stunden, A die Gewichtsabnahme, V das Mittel aus den drei absoluten Verschiebungen in mm, $v = \frac{V}{t}$, also die doppelte Verschiebungsgeschwindigkeit pro Stunde, T.Z. die Tourenzahl des Motors aus in der Regel drei Messungen während eines Versuches. Im folgenden habe ich stets die vierzähligen Ecken der Flächen $\{h\ 0\ 1\}$ bzw. der Flächen $\{h\ k\ k\}$ mit (001) oder (010) oder (100) bezeichnet, die Verschiebungsgeschwindigkeiten dieser Ecken sind es, die ich gemessen habe. Da V die doppelte Verschiebung einer Fläche darstellt, ist bei Kristall No. 26 (Tabelle 1), der mit der Fläche (001) horizontal aufge kittet war, der Wert der Verschiebung von (001) mit 2 multipliziert und dann das Mittel aus den drei Verschiebungen

Tabelle 1.

Kristall No. 26. T = 30°. Untersättigung: 0,5%. Thermostat II. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 3,2209 g. Kittfläche: (001).
 Distanzen: (001) : (00 $\bar{1}$) = 11,59 mm, (010) : (0 $\bar{1}$ 0) = 11,31 mm, (100) : ($\bar{1}$ 00) = 11,56 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			2 × (001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	8 ^h	1,3556 g	2,30 mm	2,13 mm	2,20 mm	2,21 mm	0,28 mm	—
2	4	0,5124	1,10	1,09	1,09	1,09	0,27	153
3	3	0,2743	0,60	0,86	0,82	0,76	0,25	156,9
4	3	0,2096	0,78	0,83	0,76	0,79	0,26	133,1
5	3	0,2144	0,66	0,73	0,72	0,70	0,23	147,8
6	3	0,1740	0,68	0,94	0,99	0,87	0,29	135,1
7	3	0,1514	0,78	0,93	0,99	0,90	0,30	141,0

Tabelle 2.

Kristall No. 31. T = 30°. Untersättigung: 0,5%. Thermostat II. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 5,0473 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001) : (00 $\bar{1}$) = 13,46 mm, (010) : (0 $\bar{1}$ 0) = 13,45 mm, (100) : ($\bar{1}$ 00) = 13,43 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	3 ^h	1,0465 g	0,98 mm	0,99 mm	0,99 mm	0,99 mm	0,33 mm	169
2	3	0,7319	0,76	0,80	0,74	0,77	0,26	145
3	4	0,8442	1,11	1,04	1,11	1,09	0,27	153
4	3	0,4967	0,80	0,78	0,79	0,79	0,26	158
5	3 5 ^m	0,4423	0,84	0,85	0,97	0,89	0,29	153,4
6	3	0,3391	0,75	0,75	0,84	0,78	0,26	131,5
7	3	0,2801	0,70	0,77	0,64	0,70	0,23	139,8
8	3	0,2541	0,90	0,87	0,94	0,90	0,30	141,0

Tabelle 3.

Kristall No. 32. T = 30°. Untersättigung: 0,5%. Thermostat II. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 6,1382 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 14,25 mm, (010): (0 $\bar{1}$ 0) = 14,48 mm, (100): ($\bar{1}$ 00) = 14,39 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	3 ^h	1,0355 g	0,73 mm	0,81 mm	0,74 mm	0,76 mm	0,25 mm	169
2	4	1,1897	0,98	1,07	1,04	1,03	0,26	181
3	3	0,6158	0,64	0,62	0,59	0,62	0,21	159,5
4	3	0,5718	0,65	0,64	0,69	0,66	0,22	158
5	3 5 ^m	0,5056	0,78	0,81	0,74	0,78	0,25	153,4
6	3	0,4002	0,50	0,69	0,66	0,62	0,21	131,5
7	3	0,3466	0,87	0,69	0,67	0,74	0,25	139,8
8	3 10	0,3568	0,93	0,95	0,93	0,94	0,30	132,4
9	3	0,3112	1,01	0,89	0,90	0,93	0,31	142,9

Tabelle 4.

Kristall No. 33. T = 30°. Untersättigung: 0,5%. Thermostat I. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 2,7321 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 11,09 mm, (010): (0 $\bar{1}$ 0) = 10,82 mm, (100): ($\bar{1}$ 00) = 10,91 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	3 ^b	0,5013 g	0,68 mm	0,66 mm	0,64 mm	0,66 mm	0,22 mm	154
2	3	0,4301	0,70	0,64	0,72	0,69	0,23	156,9
3	3	0,3528	0,66	0,71	0,67	0,68	0,23	133,1
4	3	0,2886	0,69	0,72	0,63	0,68	0,23	147,8
5	3 10 ^m	0,3023	0,90	0,94	0,91	0,92	0,29	132,4
6	3	0,1889	0,63	0,55	0,68	0,62	0,21 ¹	135,1
7	3	0,2045	0,94	0,91	0,80	0,88	0,29	142,9

¹ Infolge Verlöschens der Thermostatenflamme ging die Temperatur auf 27° herunter.

$2 \times (001)$, $(010) + (0\bar{1}0)$, $(100) + (\bar{1}00)$ berechnet worden; die horizontale Fläche (001) unterliegt zwar etwas anderen Auflösungsbedingungen wie die vertikal orientierten Flächen (010) , $(0\bar{1}0)$, (100) , $(\bar{1}00)$, doch ist jener Einfluß der Lage kaum merkbar.

Schon bei der ersten Herausnahme zeigten sich die Kristalle begrenzt von sehr flachen Pyramidenwürfeln, deren allmähliches Auftreten und Verdrängen des Würfels nicht verfolgt werden konnte, da ihre Neigung zu den Würfelflächen sehr gering war, und daher die Zeit von ihrem ersten Auftreten bis zur völligen Verdrängung der Würfelflächen sehr kurz war. Zur Beobachtung dieses Vorganges hätte die Versuchsdauer sehr kurz sein müssen, was jedoch nicht angängig war, da dann die Messungsfehler gegenüber den Verschiebungsgeschwindigkeiten zu groß geworden wären. Auch waren die Pyramidenwürfel nur selten regelmäßig ausgebildet, sondern waren meist dadurch verzerrt, daß die Neigung gegen den Würfel etwas schwankte; und es ist ja klar, daß bei den geringen Neigungen schon geringe Verschiedenheiten der Winkel starke Änderungen der Flächengrößen zur Folge haben werden. — An jedem Kristall konnten die Winkel von 6 Flächenpaaren $(h\ 0\ 1)$: $(\bar{h}\ 0\ 1)$ gemessen werden. In der folgenden Tab. 5 ist für jeden Kristall das Maximum und das Minimum der sechs gemessenen Winkel $(h\ 0\ 1)$: $(\bar{h}\ 0\ 1)$, angegeben. Da die Flächen ziemlich stark gekrümmt waren, wurde stets nur der Reflex abgelesen, der dem dem Würfel am nächsten benachbarten Pyramidenwürfel entsprach. Der Fehler der einzelnen Winkelmessungen betrug $\pm 4'$. In der zweiten Rubrik der Tabelle sind die sich aus den Winkeln berechnenden Indizes angegeben.

Tabelle 5.

Kristall No.	Winkel $(h\ 0\ 1)$: $(\bar{h}\ 0\ 1)$	Indizes
26	$0^{\circ}48'$ bis $1^{\circ}10'$	$\{143.1.0\}$ bis $\{98.1.0\}$
31	1 33 " 1 48	$\{74.1.0\}$ " $\{64.1.0\}$
32	0 42 " 2 25	$\{164.1.0\}$ " $\{47.1.0\}$
33	0 53 " 2 30	$\{130.1.0\}$ " $\{46.1.0\}$

Im weiteren Verlauf der Auflösung wurden die Pyramidenwürfel langsam durch Ikositetraeder verdrängt, die gegen Ende der Versuchsreihen als Endkörper der Auflösung allein noch vorhanden waren. Doch konnte das Wachsen der Ikositetraeder-

flächen auf Kosten der Pyramidenwürfel­flächen nur selten qualitativ, niemals quantitativ verfolgt werden; denn nur selten waren in der Übergangszeit deutliche Kombinationskanten zu beobachten. In diesen seltenen Fällen war eine direkte Messung der Zentraldistanzen der Ikositetraeder­flächen mittels einer Schub­leere wegen der geringen Flächen­ausdehnung, der exponierten Lage und der geringen Neigung der Ikositetraeder­flächen zu den Pyramidenwürfel­flächen nicht möglich. Hätte es sich um e b e n e Flächen gehandelt, so bliebe der Ausweg, aus den Flächen­breiten und den Neigungen der Flächen gegeneinander die Zentraldistanzen zu berechnen, wie dies von H. GERHART¹ bei ihren Messungen über Beeinflussung der Kristalltracht durchgeführt wurde. Infolge der ziemlich starken Krümmung der Flächen war dieser Weg jedoch hier auch nicht gangbar. Es erwies sich nämlich trotz zahlreicher Versuche als unmöglich, die Neigungswinkel der Ikositetraeder­flächen zu messen, solange noch andere Flächen an dem Kristall vorhanden waren. Während nämlich die Pyramidenwürfelchen wie Zylinder­flächen nur parallel einer Richtung, nämlich einer Würfelkante, gekrümmt waren, waren die Ikositetraeder­flächen doppelt gekrümmt. Infolgedessen gaben die Pyramidenwürfel­flächen im Goniometer nur deutliche Reflexe, solange die Würfelkante, parallel der sie gekrümmt waren, vertikal auf­gestellt war. Bei dieser Stellung ist es jedoch unmöglich, Reflexe der Ikositetraeder­flächen zu erhalten. Die Neigungswinkel dieser Flächen waren erst zu messen, wenn sie allein noch den Auflösungs­körper begrenzten. Dann konnte der Winkel zweier Ikositetraeder­flächen, die sich nur mit einer Ecke berührten, also etwa $(k h k) : (k h k)$, gemessen werden, und zwar wurde, da sich auch hier eine Serie von Reflexen zeigte, wieder der kleinste Winkel abgelesen, der dem dem Würfel am nächsten benachbarten Ikositetraeder entsprach. In der folgenden Tabelle sind die an den Kristallen No. 31, 32 und 33, deren Auflösungsgeschwindigkeiten in Tab. 2 bis 4 wiedergegeben sind, gemessenen Winkel mitgeteilt.

Bei Kristall No. 26 gestatteten nur die die Fläche (001) verdrängenden Ikositetraeder­flächen deutliche Messungen. Es ergab sich:

$$(k k h) : (\bar{k} \bar{k} h) = 11^{\circ} 54' = \{27. 2. 2\},$$

$$(k \bar{k} h) : (\bar{k} k h) = 11^{\circ} 23' = \{14. 1. 1\}.$$

¹ H. GERHART, TSCHERM. Min. Mitt. 24. p. 359. 1905.

Tabelle 6.

Winkel:	$(\bar{k}\bar{k}h) :$ $(\bar{k}k\bar{h})$	$(k\bar{k}h) :$ $(\bar{k}\bar{k}h)$	$(k\bar{h}k) :$ $(\bar{k}h\bar{k})$	$(k\bar{h}\bar{k}) :$ $(\bar{k}h k)$	$(\bar{h}k\bar{k}) :$ $(\bar{h}k k)$	$(\bar{h}k k) :$ $(\bar{h}\bar{k}k)$
Kristall No. 31 . .	9° 17'	9° 36'	9° 41'	10° 19'	9° 36'	8° 19'
" " 32 . .	9 10	8 22	8 7	—	8 10	9 5
" " 33 . .	8 48	8 44	9 1	9 8	9 20	9 54

Die in Tabelle 6 wiedergegebenen Winkelwerte schwanken von 8° 7' bis 10° 19', der Mittelwert ist 9° 6'. Diesen Winkeln entsprechen die Indizes {19.1.1} bis {31.2.2}, dem Mittelwert {17.1.1}.

Die gemessenen und in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegebenen Auflösungs geschwindigkeiten stellen die Verkleinerung der Kristalle senkrecht zu den Würfelflächen dar, ungeachtet der diese verdrängenden Pyramidenwürfel bzw. Ikositetraeder. Ich habe also die Verschiebungsgeschwindigkeiten der von diesen Flächen gebildeten vierzähligen Ecke gemessen, aus denen sich die wahren Verschiebungsgeschwindigkeiten dieser Flächen durch Multiplikation mit dem cos des Neigungswinkels der betrachteten Fläche gegen den Würfel ergeben würde. Eine Multiplikation mit $\cos 5^\circ$ bewirkt jedoch bei den hier in Betracht kommenden Größen nur eine Änderung der dritten Dezimalen um 2 Einheiten, während bei den gemessenen Werten schon die zweite Dezimale nicht mehr absolut genau war. Ich kann also die gemessenen Werte direkt als die Auflösungs geschwindigkeiten der Flächen {h 0 l} bzw. {h k k} betrachten. Da nun das Ikositetraeder den Pyramidenwürfel trotz anfänglich größerer Zentralsdistanz verdrängt, muß seine Auflösungs geschwindigkeit größer sein als die des Pyramidenwürfels. Es muß dieser Unterschied auch in den gemessenen Auflösungs geschwindigkeiten erkennbar sein, und zwar deshalb, weil von dem Augenblick an, wo das Ikositetraeder den Pyramidenwürfel vollkommen verdrängt, die Auflösungs geschwindigkeit des Ikositetraeders gemessen wird. In diesem Moment muß ein plötzliches Ansteigen der Verschiebungsgeschwindigkeit zu beobachten sein. In der Tat läßt sich an den wiedergegebenen Versuchsreihen erkennen, daß die letzten gemessenen Auflösungs geschwindigkeiten höher sind, als die vorhergehenden. Besonders deutlich ist dieses bei Kristall No. 33 (Tabelle 4, p. 377) zu beobachten,

wenn man den Versuch 6 ausschaltet. Denn der auffallend niedrige Wert dieses Versuches ist sicher auf das Sinken der Temperatur infolge Verlöschens der Flamme zurückzuführen, da eine bei 30° um 0,5 % untersättigte Na Cl-Lösung bei 21° gesättigt ist, also bei 27° um nur etwa 0,3 % untersättigt ist.

Ein allmähliches Ansteigen der Auflösungsgeschwindigkeiten könnte allerdings auch einen andern Grund haben. Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß das Flügelrädchen, auf dem die Kristalle befestigt waren, sich infolge der Gewichtsabnahme der Kristalle gegen Ende der Versuchsreihen schneller drehte, wodurch eine stärkere Konvektion und mithin schnellere Auflösung bewirkt werden konnte. Abgesehen davon, daß diese Einwirkung nur ganz allmählich erfolgen konnte, erledigt sich dieser Einwand auch durch die Betrachtung der Versuchsreihen, bei denen infolge der Gestalt des Ausgangskörpers keine Änderung der äußeren Begrenzung während der Auflösung eintrat. Solche Ausgangskörper waren die zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit des Rhombendodekaeders verwandten, und die mit diesen ausgeführten Versuchsreihen (Tabellen 20—22, p. 394—395 f.) zeigen auch kein merkliches Ansteigen der Auflösungsgeschwindigkeit mit abnehmendem Gewicht der Kristalle. Der in den Tabellen 1—4 zu erkennende Knick in den Auflösungsgeschwindigkeiten ist also sicher auf den Unterschied des Verhaltens von Ikositetraeder und Pyramidenwürfel zurückzuführen.

Diese besprochene Erscheinung wurde benutzt, um auf einem indirekten Wege den Nachweis zu führen, daß die Ikositetraederflächen von ihrem ersten Auftreten an ständig die von der Theorie verlangte konstante Verschiebungsgeschwindigkeit besitzen, ein Nachweis, der infolge der oben auseinandergesetzten Schwierigkeiten auf direktem Wege nicht zu führen war. Durch Messung des Ausgangs- und Endkörpers der Auflösung kann ich den ganzen Weg, den die anfangs virtuell, später reell vorhandenen Ikositetraederflächen zurückgelegt haben, berechnen, und hieraus, da mir die dazu gebrauchte Zeit bekannt ist, auch die Verschiebungsgeschwindigkeit pro Stunde. Diese muß ebenso groß sein wie die letzten schon am Endkörper von mir gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten, falls die Ikositetraederflächen sich vom ersten Moment der Auflösung an mit konstanter Geschwindigkeit zum Ursprung bewegt haben. In welcher Weise sich die Gesamt-

verschiebung berechnen läßt, wird durch Fig. 6 erläutert, die einen Schnitt durch Ausgangs- und Endkörper der Auflösung parallel einer Rhombendodekaederfläche darstellt. Es sei d die halbe Diagonale der Würffläche, V_1 die gemessene Verschiebung,

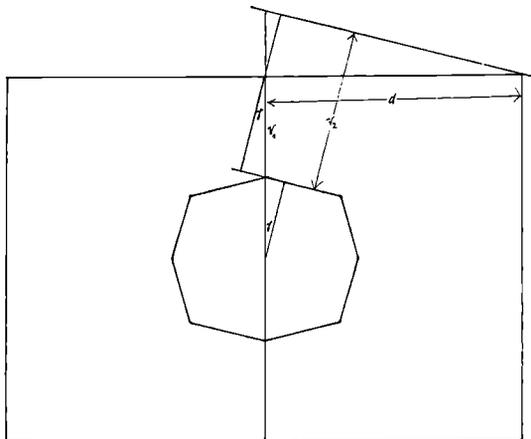


Fig. 6.

V_2 die zu berechnende Verschiebung des Ikositetraeders und γ die Hälfte des gemessenen Normalenwinkels zweier Ikositetraederflächen. Dann ist aus der Figur sofort ersichtlich, daß V_2 gegeben ist durch

$$V_2 = d \sin \gamma + V_1 \cos \gamma.$$

Ist T die Gesamtdauer der Versuche, so ergibt sich für die Verschiebungsgeschwindigkeit der Ikositetraederflächen

$$v_2 = \frac{1}{T} (V_1 \cos \gamma + d \sin \gamma).$$

Berechnet man nach dieser Formel mit Hilfe der gegebenen Daten die Werte für v_2 , so ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen:

Tabelle 7.

Kristall No.	Tabelle	v_2 $\frac{\text{mm}}{\text{Stunden}}$
26	1	$0,316 \pm 0,002$
31	2	$0,337 \pm 0,003$
32	3	$0,316 \pm 0,005$
33	4	$0,307 \pm 0,005$

Ein Vergleich mit den gemessenen letzten Werten der Versuchsreihen ergibt, daß diese berechneten Werte teilweise etwas höher sind als jene. Doch möchte ich dieses auf die Winkelmessungen zurückführen. Denn am Reflexionsgoniometer ergaben die spitz zulaufenden Ikositetraederflächen nicht eine scharf abgegrenzte, sondern eine infolge des Schmälerwerdens der Flächen langsam verschwindende Reihe von Reflexen. Es wurde daher wohl nicht der letzte, sondern ein einem etwas zu großen Winkel entsprechender Reflex abgelesen. Wie aus der Formel ersichtlich ist, bewirkt ein zu großer Wert von γ ein zu großes v_2 , da sich bei den in Frage kommenden kleinen Winkeln $\cos \gamma$ sehr wenig ändert, während $\sin \gamma$ mit größer werdendem Winkel stark ansteigt. Zieht man dieses in Betracht, so ergibt sich eine ganz gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen und mithin eine ausreichende Bestätigung der Theorie.

2. Bei 1 % Untersättigung.

Die folgenden Tabellen, die die Versuche über Auflösung von würfelförmigen Ausgangskörpern in einer um 1 % untersättigten Lösung wiedergeben, sind in der gleichen Weise eingerichtet wie Tabelle 1—4 (p. 376—377).

Tabelle 8.

Kristall No. 34. T = 30°. Untersättigung: 1%. Thermostat II.

Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 3,2757 g. Kittfläche: (111).

Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 11,04 mm, (010): (0 $\bar{1}$ 0) = 11,56 mm, (100): ($\bar{1}$ 00) = 11,95 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
		g	mm	mm	mm	mm		
1	1 ^h 30 ^m	0,6576	0,78	0,70	0,71	0,73	0,49	130,3
2	1 30	0,5197	0,62	0,69	0,72	0,68	0,45	129,9
3	2	0,5613	1,13	1,17	1,10	1,13	0,56	143,3
4	2	0,4345	0,81	0,83	0,94	0,86	0,43	139,8
5	2	0,3491	0,99	0,89	0,91	0,93	0,47	145,0
6	2	0,2804	1,14	1,97	1,14	1,08	0,54	148,0
7	2	0,2291	1,24	1,41	1,37	1,34	0,67	147,5

Tabelle 9.

Kristall No. 35. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Thermostat I.
 Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 2,7050 g. Kittfläche: $(1\bar{1}1)$.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 10,93$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = (10,87$ mm,
 $(100) : (\bar{1}00) = 10,76$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + $(00\bar{1})$	(010) + $(0\bar{1}0)$	(100) + $(\bar{1}00)$			
		g	mm	mm	mm	mm	mm	
1	7 ^h 30 ^m	0,8833	1,27	1,29	1,27	1,28	0,51	133,3
2	1 30	0,4290	0,77	0,80	0,77	0,78	0,51	129,9
3	2	0,4458	0,98	0,99	1,00	0,99	0,50	148,3
4	1 30	0,2577	0,80	0,69	0,70	0,73	0,49	144,2
5	2	0,2699	0,90	0,94	0,94	0,93	0,47	139,3
6	2	0,2149	1,14	1,10	1,14	1,13	0,56	151,0

Tabelle 10.

Kristall No. 37. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Thermostat I.
 Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 3,1076 g. Kittfläche: $(00\bar{1})$.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 11,89$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 10,99$ mm,
 $(100) : (\bar{1}00) = 10,81$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			$2 \times (001)$	(010) + $(0\bar{1}0)$	(100) + $(\bar{1}00)$			
		g	mm	mm	mm	mm	mm	
1	2 ^h	0,6507	0,92	0,91	0,84	0,98	0,45	126,1
2	2	0,5058	0,84	0,90	0,86	0,87	0,44	143,9
3	2	0,4736	0,84	0,74	0,77	0,78	0,39	139,8
4	2	0,4177	1,14	0,94	0,94	1,02	0,50	147,5
5	1 45 ^m	0,2704	0,84	0,76	0,79	0,80	0,46	147,8
6	2	0,2340	1,24	0,89	0,88	1,00	0,50	145,3
7	2	0,2214	1,14	1,08	1,05	1,09	0,55	157,8

Diese Tabellen zeigen im wesentlichen dasselbe Bild wie die früheren, die die Versuche bei 0,5 % Untersättigung wiedergaben. Auch der Verlauf des Auflösungs Vorganges war der gleiche wie in der 0,5 % untersättigten Lösung. Die Neigungen der Pyramidenwürfelflächen und die sich daraus berechnenden Indizes waren folgende:

Tabelle 11.

Kristall No.	Winkel: (h 0 l) : (\bar{h} 0 l)	Indizes
34	1° 48' bis 2° 52'	{46 . 1 . 0} bis {40 . 1 . 0}
35	1 34 „ 2 17	{73 . 1 . 0} „ {50 . 1 . 0}
37	1 46 „ 1 56	{65 . 1 . 0} „ {59 . 1 . 0}

Die Ikositetraederflächen waren am Schluß der Versuchsreihen teilweise nicht so gut ausgebildet wie früher bei 0,5 % Untersättigung. Die gemessenen Winkel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 12.

Winkel:	(k k \bar{h}) : (\bar{k} k \bar{h})	(k k \bar{h}) : (\bar{k} \bar{k} \bar{h})	(k h k) : (\bar{k} h k)	(k h \bar{k}) : (\bar{k} h k)	(\bar{h} k \bar{k}) : (\bar{h} \bar{k} k)	(\bar{h} k k) : (\bar{h} \bar{k} k)
Kristall No. 34 . .	8° 57'	—	—	9° 27'	8° 27'	—
„ „ 35 . .	7 7	8° 38'	8° 51½'	9 2	9 53,5	7° 3'
„ „ 37 . .	—	—	—	8 14	8 9	7 48
Winkel:	(h k k) : (h \bar{k} k)	(h k \bar{k}) : (h \bar{k} k)	(k \bar{h} k) : (\bar{k} \bar{h} k)	(k \bar{h} \bar{k}) : (\bar{k} \bar{h} k)	(k k h) : (\bar{k} k h)	(k \bar{k} h) : (\bar{k} k h)
Kristall No. 37 . .	7° 49'	9° 14'	8° 14'	—	8° 53,5'	8° 16'

Dem Mittelwert dieser Winkel 8° 27' entspricht die Fläche {19 . 1 . 1}, den extremen Winkeln 7° 3' und 9° 53,5' entsprechen die Indizes {23 . 1 . 1} und {16 . 1 . 1}, so daß sich auch hierin keine Unterschiede gegenüber den bei 0,5 % Untersättigung erhaltenen Auflösungskörpern konstatieren lassen.

Es wurden auch aus den gefundenen Daten mit Hilfe der auf p. 382 abgeleiteten Formel die Verschiebungsgeschwindigkeit der Ikositetraeder berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 13.

Kristall No.	Tabelle	v_2 $\frac{\text{mm}}{\text{Stunden}}$	v_2'
34	8	0,591 ± 0,028	
35	9	0,605 ± 0,019	
37	10	0,531 ± 0,007	0,592

Bei No. 37 bedeutet v_2 die Verschiebung von Fläche + Gegenfläche, die zirka parallel der Drehungsachse des Kristallträgers orientiert waren, und v_2' die doppelte Verschiebung einer zirka senkrecht zur Drehungsachse befindlichen Fläche. Diese letztere ist also mit den in Tabelle 10 in der mit $2 \times (001)$ bezeichneten Rubrik wiedergegebenen Werten zu vergleichen. Im übrigen gilt von den teilweise zu großen Werten das gleiche, was oben im Anschluß an Tabelle 7 gesagt wurde.

3. Bei 2 % Untersättigung.

Die Tabellen 14—17 geben Versuche wieder, bei denen Würfel als Ausgangskörper in einer um 2 % untersättigten Lösung der Auflösung unterworfen wurden. Die Einrichtung der Tabellen ist die gleiche wie früher.

Bei diesen Versuchen mit einer um 2 % untersättigten Lösung bildeten sich an den Kristallen keine deutlichen Kanten der Auflösungskörper mehr aus. Es waren daher auch keinerlei Winkelmessungen möglich. Die Tabellen zeigen ein verschiedenes Verhalten der Auflösungsgeschwindigkeiten. Bei No. 44 und No. 51 (Tabellen 14 und 16) ist ein deutliches Ansteigen der Auflösungsgeschwindigkeit in einer der früher beschriebenen (s. p. 380) durchaus analogen Weise zu konstatieren, während die beiden andern Versuchsreihen nahezu konstante Werte für die Auflösungsgeschwindigkeit zeigen. Auch hatten die beiden ersteren Kristalle, besonders No. 44, am Schluß der Auflösung ungefähr die Gestalt des Icositetraeders, wenn sich auch keine scharfen Kanten ausgebildet hatten. Die Kristalle No. 46 und 52 zeigten nur eine sehr starke Verrundung der Würfelkanten und Ecken. Hierzu bemerke ich, daß die Kristalle No. 44 und 51 sich in dem Thermostaten No. II befanden, die Kristalle No. 46 und 52 in dem Thermostaten No. I.

Es ergibt sich also, daß die Unterschiede der Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen mit zunehmender Untersättigung abnehmen, so daß man sehr nahe dem Sättigungspunkt bleiben muß, wenn man scharfkantige Auflösungskörper erhalten will.

Tabelle 14.

Kristall No. 44. $T = 30^\circ$. Übersättigung: 2 %. Thermostat II. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 4,3690 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 12,32 mm, (010): (0 $\bar{1}$ 0) = 13,09 mm, (100): ($\bar{1}$ 00) = 12,91 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	1 ^h 2 ^m	} 1,8104 g	1,01 mm	0,99 mm	0,95 mm	0,98 mm	0,95 mm	146,6
2	51		0,95	0,85	0,77	0,68	1,01	146,9
3	1 1	0,6938	1,01	1,02	0,99	1,01	1,00	136,4
4	53	0,4980	0,86	0,87	0,93	0,89	1,01	133,7
5	40	0,3620	0,86	0,80	0,82	0,83	1,24	142,6

Tabelle 15.

Kristall No. 46. $T = 30^\circ$. Übersättigung: 2 %. Thermostat I. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 3,9517 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 12,37 mm, (010): (0 $\bar{1}$ 0) = 12,15 mm, (100): ($\bar{1}$ 00) = 12,47 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	40 ^m	0,6437 g	0,65 mm	0,63 mm	0,66 mm	0,65 mm	0,97 mm	142,6
3	1 ^h 46	1,0797	1,37	1,37	1,38	1,37	0,96	138,5
4	40	0,4024	0,63	0,65	0,60	0,63	0,94	134,9
5	41	0,3635	0,72	0,63	0,70	0,68	0,99	134,3
6	48	0,3667	0,77	0,79	0,77	0,78	0,98	138,6
7	35	0,2216	0,60	0,65	0,59	0,58	0,99	137,2

Tabelle 16.

Kristall No. 51. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 2 %. Thermostat II. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 4,3263 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001) : (00 $\bar{1}$) = 13,02 mm, (010) : (0 $\bar{1}$ 0) = 12,86 mm, (100) : ($\bar{1}$ 00) = 12,18 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	40 ^m	0,5549 g	0,48 mm	0,49 mm	0,48 mm	0,48 mm	0,72 mm	124,3
2	40	0,5016	0,51	0,52	0,47	0,50	0,75	123,0
3	38	0,4788	0,55	0,48	0,49	0,51	0,81	132,9
4	43	0,4565	0,57	0,63	0,49	0,56	0,78	130,3
5	39	0,3426	0,51	0,53	0,61	0,55	0,85	133,9
6	38	0,3540	0,52	0,62	0,48	0,54	0,85	156,9
7	36	0,2918	0,61	0,53	0,58	0,57	0,95	149,5
8	48	0,3053	0,74	0,80	0,74	0,76	0,95	133,9
9	38	0,2007	0,69	0,67	0,44	0,60	0,95	135,1
10	34	0,1618	0,59	0,57	0,47	0,54	0,95	125,7

Tabelle 17.

Kristall No. 52. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 2 %. Thermostat I. Ausgangskörper: {100}. Gewicht: 5,2898 g. Kittfläche: (111).
 Distanzen: (001) : (00 $\bar{1}$) = 14,40 mm, (010) : (0 $\bar{1}$ 0) = 13,33 mm, (100) : (100) = 13,01 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)			
1	47 ^m	0,7843 g	0,64 mm	0,67 mm	0,60 mm	0,64 mm	0,82 mm	143,5
2	49	0,7646	0,70	0,75	0,71	0,72	0,88	130,3
3	36	0,7431	0,49	0,51	0,54	0,51	0,85	133,9
4	37	0,4768	0,62	0,58	0,56	0,59	0,95	156,9
5	40	0,4635	0,62	0,65	0,60	0,62	0,93	149,5
6	43	0,4176	0,67	0,56	0,62	0,62	0,87	132,6
7	40	0,3275	0,60	0,61	0,53	0,58	0,87	133,9
8	37	0,2921	0,47	0,60	0,49	0,52	0,84	135,1
9	36	0,2430	0,56	0,51	0,50	0,52	0,87	125,7

c) Versuche mit Kombinationen von Würfel und Rhombendodekaeder als Ausgangskörpern.

Da die Endkörper der Auflösung bei würfelförmigem Ausgangskörper dem Würfel sehr vızinale Gestalten darstellten, lag die Vermutung nahe, zu untersuchen, ob das gleiche der Fall sein würde, wenn außer dem Würfel noch andere Flächen am Ausgangskörper vorhanden waren. Um diese Frage zu entscheiden, wurden zunächst Versuche angestellt mit Ausgangskörpern, die Kombinationen des Würfels mit dem Rhombendodekaeder bzw. dem Oktaeder darstellten. Die folgende Tabelle 18 gibt zunächst einen Versuch wieder, der das Verhalten des Rhombendodekaeders untersuchen sollte. An dem Kristall No. 38 waren die Flächen (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}10$), ($1\bar{1}0$), (101), ($\bar{1}01$), (011) und ($0\bar{1}\bar{1}$) angeschliffen, zwar nicht mit dem WÜLFING'schen Schleifapparat, sondern nur unter Kontrolle mit dem Anlegegoniometer. Die relativen Flächengrößen waren so, daß Würfel und Rhombendodekaeder ungefähr im Gleichgewicht waren, d. h. gleiche Zentraldistanz hatten. Gemessen wurden die Verschiebungsgeschwindigkeiten von (001) und den Flächen der Zone, deren Achse mit der Drehungsachse zusammenfiel. Die Einrichtung der Tabellen ist den früheren analog.

Zur Berechnung von V_{100} und v_{100} wurden nur die Verschiebungen der vertikal orientierten Flächen benutzt, weil nur diese absolut gleichen Konvektionsbedingungen wie die vertikalen Rhombendodekaederflächen ausgesetzt waren. Wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist, verlief der Auflösungsprozess senkrecht zu den Würfelflächen durchaus in der früher beobachteten Weise. An die Stelle der Würfelflächen traten zunächst Pyramidenwürfel-
flächen, die dann ihrerseits wieder durch das Ikositetraeder verdrängt wurden. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Rhombendodekaederflächen war nach diesen Messungen gleich oder etwas größer als die des Pyramidenwürfels, während sie anscheinend hinter der des Ikositetraeders etwas zurückblieb. Infolgedessen wurden sie langsam verdrängt und an ihre Stelle traten scharfe Kanten, so daß der Endkörper der Auflösung ein reines Ikositetraeder war.

Da die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit nur gering waren, mußte es möglich sein, durch geeignete Wahl der

Tabelle 18 (Vorversuch).

Kristall No. 38. T = 30°. Untersättigung: 1%. Thermostat II.

Ausgangskörper: {100} . {110}. Gewicht: 9,9148 g. Kittfläche: (00 $\bar{1}$).Distanzen: (001) : (00 $\bar{1}$) = 16,05 mm, (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) = 20,46 mm,(010) : (0 $\bar{1}0$) = 19,24 „ (1 $\bar{1}0$) : ($\bar{1}10$) = 20,06 „(100) : ($\bar{1}00$) = 19,17 „

No.	t	Λ	Absolute Verschiebung					V_{100}	V_{110}	v_{100}	v_{110}	T.Z.
			(001)	(010)+(0 $\bar{1}0$) vertikal	(100)+(1 $\bar{0}0$) vertikal	(110)+(1 $\bar{1}0$) vertikal	(1 $\bar{1}0$)+(110) vertikal					
		g	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
1	4 ^h	2,3273	0,88	1,67	1,62	1,92	1,74	1,65	1,83	0,41	0,46	134,7
2	4	1,9823	0,85	2,13	2,13	2,00	2,01	2,13	2,01	0,54	0,50	156,9
3	3	1,2196	0,51	1,56	1,55	1,52	1,61	1,56	1,57	0,53	0,53	163,0
4	4 15 ^m	1,3802	1,07	1,90	2,04	2,14	2,03	1,97	2,09	0,46	0,49	134,9
5	4	1,2093	1,00	2,45	2,39	—	—	2,42	—	0,61	—	139,8
6	3 30	0,7534	0,91	2,07	2,13	—	—	2,10	—	0,60	—	131,5
7	2 45	0,4498	0,97	1,73	1,88	—	—	1,81	—	0,66	—	157,0

anfänglichen Ursprungsdistanzen einen Ausgangskörper herzustellen, dessen Rhombendodekaederflächen im Laufe des Auflösungs Vorganges nicht verdrängt würden. In der Tat ließ sich dieses erreichen. Die folgende Tabelle 19 gibt die Ergebnisse von Versuchen wieder, die mit einem Ausgangskörper angestellt wurden, dessen senkrechte Zone von breiten Rhombendodekaederflächen und sehr schmalen Würfelflächen gebildet wurde.

Die Rubrik v_{100} , also die Verschiebungsgeschwindigkeit senkrecht zu den Würfelflächen, zeigt anfänglich ein sehr schnelles Ansteigen der Werte, was darauf zurückzuführen ist, daß die Ikositetraederflächen infolge der geringen Ausdehnung der Würfelflächen sehr bald vollständig realisiert waren. — Nehmen wir für das Ikositetraeder die Lage des Würfels an, was ja praktisch und rechnerisch wegen ihrer geringen Neigung zu den Würfelflächen zulässig ist, so muß das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten von Ikositetraeder zu Rhombendodekaeder der Bedingung gehorchen

$$v_1 : v_2 > \sqrt{2} : 1, \text{ d. h. } > 1,414,$$

damit das Ikositetraeder bei der Auflösung eines reinen Rhombendodekaeders auftreten kann. Die Messungen ergaben jedoch

$$v_1 : v_2 = 0,64 : 0,48 = 1,33, .$$

so daß die Ikositetraederflächen nicht hätten auftreten können, wenn keine Würfelflächen am Anfang des Versuches vorhanden gewesen wären. Das anfängliche Verhältnis der Ursprungsdistanzen von Würfel und Rhombendodekaeder war aber

$$w : r = 15,87 : 13,00 = 1,17,$$

also ein derartiges, daß die Ikositetraederflächen reell werden mußten. Das war auch zu beachten, wenn auch nicht deutlich, da eine ziemlich starke Verrundung des Kristalls eintrat und die Erscheinungen verschleierte. Jedenfalls waren am Schluß der Versuchsreihe die Rhombendodekaederflächen nicht vollkommen verdrängt, in Übereinstimmung mit der Theorie.

Um die Auflösungsgeschwindigkeit der Rhombendodekaederfläche genauer zu studieren, wurden an Spaltungsstücken diese Flächen mittels des WÜLFING'schen Schleifapparates angeschliffen. Es wurden zunächst an flachen quadratischen Spaltungsstücken zwei parallele Rhombendodekaederflächen mit dem Schleifapparat genau angeschliffen, senkrecht zu welchen zwei weitere Rhomben-

Tabelle 19.

Kristall No. 41. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Thermostat I. Ausgangskörper: $\{100\} \cdot \{110\}$. Gewicht: 4,5439 g. Kittfläche: $(00\bar{1})$.

Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 12,99$ mm, $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 13,16$ mm, Flächenbreiten: $(100) : 2,7$ mm, $(110) : 9,2$ mm,
 $(010) : (0\bar{1}0) = 16,20$ „ $(\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) = 12,84$ „ $(010) : 2,1$ „ $(\bar{1}\bar{1}0) : 9,4$ „
 $(100) : (\bar{1}00) = 15,54$ „ $(\bar{1}00) : 2,8$ „ $(\bar{1}\bar{1}0) : 8,7$ „
 $(0\bar{1}0) : 2,8$ „ $(\bar{1}\bar{1}0) : 9,2$ „

No.	t	A	Absolute Verschiebung				V_{100}	V_{110}	v_{100}	v_{110}	T.Z.	
			001	$(010) + (0\bar{1}0)$ vertikal	$(100) + (\bar{1}00)$ vertikal	$(110) + (\bar{1}\bar{1}0)$ vertikal						$(\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}\bar{1}0)$ vertikal
		g	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm		
1	$1^b 30^m$	0,6993	0,40	0,81	0,80	0,74	0,70	0,81	0,72	0,54	0,48	138,5
2	2	0,7872	0,50	1,21	1,12	0,92	0,97	1,17	0,95	0,58	0,47	131,5
3	2 45	0,9396	0,82	1,89	1,86	1,37	1,41	1,88	1,39	0,68	0,51	157,0
4	2	0,5128	0,55	1,30	1,23	0,95	0,96	1,27	0,96	0,63	0,48	139,9
5	2	0,4310	0,60	1,37	1,31	0,99	0,99	1,34	0,99	0,67	0,50	130,6
6	2	0,3171	0,59	1,23	1,29	0,89	0,90	1,26	0,90	0,63	0,45	121,8
7	2	0,2740	0,68	1,31	1,14	0,94	0,89	1,23	0,92	0,61	0,46	133,4
8	2	0,1882	0,59	1,22	1,27	0,87	1,01	1,25	0,94	0,62	0,47	145,0

dodekaederflächen angeschliffen wurden, aber nicht mit dem Apparat, sondern nur unter Kontrolle mit dem Anlegegoniometer. Für diese zweiten Flächen war eine sehr große Genauigkeit nicht erforderlich, da die eine als Kittfläche diente, während die andere nur angeschliffen wurde, um den Kristall nicht unnötig schwer zu machen. Der Kristall, der äußerlich die Gestalt eines Würfels hatte, war also begrenzt von 2 Würfel- und 4 Rhombendodekaederflächen, von denen beim Versuch die beiden Würfel- und die genau angeschliffenen Rhombendodekaederflächen senkrecht standen, so daß ihre Auflösungsgeschwindigkeiten durchaus vergleichbar waren. Von diesen Kristallen wurde je einer in 0,5 %, 1 % und 2 % untersättigter Lösung der Auflösung unterworfen. Die gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten sind in den folgenden 3 Tabellen zusammengestellt.

Aus den Versuchsreihen ist stets der erste Versuch auszuscheiden, weil die anfangs vorhandene angeschliffene Oberfläche keine natürlichen Bedingungen darstellt. Der erste Versuch ergab auch stets sehr extreme Werte.

In bezug auf den Auflösungsvorgang bei diesen Versuchen ist zu bemerken, daß keine Pyramidenwürfelflächen auftraten, sondern die Würfelflächen waren schon nach dem ersten Versuch durch Ikositetraederflächen verdrängt. Es ist dies vollkommen verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der gewählten Form des Ausgangskörpers die Pyramidenwürfel an diesem als virtuelle Flächen in einer Ecke und die Ikositetraederflächen in einer Kante tangieren, also umgekehrt wie am reinen Würfel. Dadurch haben die letzteren von Anfang an eine geringere Ursprungsdistanz, während am reinen Würfel der Pyramidenwürfel die geringere virtuelle Ursprungsdistanz hat, wodurch ja überhaupt nur ermöglicht wurde, daß er sich bei seiner geringeren Verschiebungsgeschwindigkeit vorübergehend realisierte. In den Tabellen bedeutet also v_{001} annähernd die Auflösungsgeschwindigkeit der Ikositetraederflächen.

Auffallend ist, daß diese Versuche mit genau orientierten Rhombendodekaederflächen eine im allgemeinen etwas geringere Auflösungsgeschwindigkeit für das Ikositetraeder ergaben, während die früher mitgeteilten Versuche mit den weniger genau orientierten Flächen für das Rhombendodekaeder die geringere Auflösungsgeschwindigkeit ergeben hatten.

Tabelle 20.

Kristall No. 56. T = 30°. Untersättigung: 0,5 %. Thermostat II. Ausgangskörper: (001) (00 $\bar{1}$) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) ($\bar{1}\bar{1}0$). Gewicht: 6,6787 g.
Kittfläche; ($\bar{1}\bar{1}0$). Distanzen: (001) : (00 $\bar{1}$) = 12,96 mm, (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) = 15,80 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung		v ₀₀₁	v ₁₁₀	$\frac{v_{001}}{v_{110}}$	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(100) + ($\bar{1}\bar{1}0$)				
1	2 ^h	0,5664 g	0,48 mm	0,47 mm	0,24 mm	0,24 mm		130,6
2	2	0,5003	0,46	0,41	0,23	0,21	1,12	124,6
3	2 5 ^m	0,4658	0,39	0,41	0,19	0,20	0,95	130,2
4	2	0,4457	0,49	0,47	0,25	0,24	1,04	148,9
5	2	0,3792	0,38	0,40	0,19	0,20	0,95	132,5
6	2 20	0,3565	0,36	0,44	0,15	0,19	0,82	123,7
7	2	0,3436	0,44	0,42	0,22	0,21	1,05	143,9
8	2	0,3049	0,34	0,38	0,17	0,19	0,91	128,8
9	2	0,2752	0,38	0,48	0,19	0,24	0,97	117,7
10	2	0,2915	0,36	0,43	0,18	0,22	0,82	130,8
11	2 10	0,2751	0,30	0,30	0,14	0,14	1,00	136,1
12	2	0,2396	0,36	0,42	0,18	0,21	0,86	147,8
13	2	0,2150	0,32	0,50	0,16	0,25	0,64	143,3
14	2	0,1712	0,27	0,37	0,14	0,19	0,73	148,6
15	2	0,1842	0,31	0,37	0,16	0,19	0,84	138,9
16	2 30	0,2087	0,36	0,46	0,14	0,18	0,78	152,7
17	2 45	0,2380	0,61	0,72	0,22	0,26	0,85	152,2
18	2 27	0,1854	0,58	0,64	0,24	0,26	0,91	136,9

Anmerkung: Das Abfallen der Werte von Versuch No. 14—16 ist darauf zurückzuführen, daß der Gehalt der Lösung durch die von den Kristallen abgelöste Menge NaCl beeinflusst war; vor Versuch 17 wurde die der aufgelösten Menge NaCl entsprechende Menge Wasser hinzugefügt.

Tabelle 21.

Kristall No. 43. T = 30°. Untersättigung: 1%. Thermostat II. Ausgangskörper: (001) (00 $\bar{1}$) (110) ($\bar{1}\bar{1}$ 0) ($\bar{1}\bar{1}$ 0). Kittfläche: ($\bar{1}\bar{1}$ 0).
Gewicht: 5,1697 g. Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 12,42 mm, (110): ($\bar{1}\bar{1}$ 0) = 14,77 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung		v ₀₀₁	v ₁₁₀	$\frac{v_{001}}{v_{110}}$	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(110) + ($\bar{1}\bar{1}$ 0)				
1	1 ^h 6 ^m	0,6039 g	0,53 mm	0,66 mm	0,48 mm	0,60 mm		141,6
2	1 15	0,6270	0,63	0,67	0,50	0,54	0,94	152,9
3	1 15	0,4994	0,60	0,68	0,48	0,54	0,88	148,6
4	1 20	0,4871	0,63	0,65	0,47	0,49	0,97	154,2
5	1 0	0,3413	0,50	0,56	0,50	0,56	0,89	165,8
6	1 0	0,3009	0,46	0,49	0,46	0,49	0,94	170,0
7	1 0	} 0,5272	0,46	0,48	0,46	0,48	0,96	115,8
8	1 0		0,50	0,49	0,50	0,49	1,02	126,7
9	1 0		0,2422	0,46	0,48	0,46	0,48	0,96

Tabelle 22.

Kristall No. 45. T = 30°. Untersättigung: 2%. Thermostat I. Ausgangskörper: (001) (00 $\bar{1}$) (110) ($\bar{1}\bar{1}$ 0) ($\bar{1}\bar{1}$ 0). Kittfläche: ($\bar{1}\bar{1}$ 0).
Gewicht: 3,9447 g. Distanzen: (001): (00 $\bar{1}$) = 11,31 mm, (110): ($\bar{1}\bar{1}$ 0) = 13,04 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung		v ₀₀₁	v ₁₁₀	$\frac{v_{001}}{v_{110}}$	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(110) + ($\bar{1}\bar{1}$ 0)				
1	52 ^m	0,6874 g	0,76 mm	0,85 mm	0,88 mm	0,98 mm		152,5
2	59	0,7007	0,98	0,96	0,99	0,97	1,02	136,4
3	52	0,5086	0,82	0,83	0,94	0,96	0,99	133,7
4	35	0,3187	0,59	0,63	1,01	1,06	0,93	142,3
5	41	0,3142	0,66	0,66	0,97	0,97	1,00	135,2
6	37	0,2297	0,55	0,56	0,89	0,92	0,98	134,5
7	38	} 0,4722	0,59	0,58	0,93	0,92	1,02	140,4
8	39		0,66	0,66	1,01	1,01	1,00	138,6
9	42		0,1815	0,72	0,67	1,00	0,93	1,08

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Auflösungsgeschwindigkeiten und das Verhältnis derselben für die drei verschiedenen Untersättigungen wiedergegeben. Der vermerkte wahrscheinliche Fehler dieses Verhältnisses ist aus den in der Tabelle angegebenen Werten von $\frac{v_{001}}{v_{110}}$ nach der üblichen Methode der Fehlerquadrate berechnet worden.

Tabelle 23.

Kristall No.	Unter-sättigung	Versuch No.	v_{001}	v_{110}	$\frac{v_{001}}{v_{110}}$
56	0,5 %	2—18	0,185	0,209	$0,896 \pm 0,020$
43	1	2—9	0,509	0,540	$0,945 \pm 0,011$
45	2	2—9	1,009	1,006	$1,003 \pm 0,010$

Diese Tabelle bestätigt die schon früher gemachte Beobachtung, daß die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Flächen mit zunehmender Untersättigung sehr schnell abnehmen. Bei 2 % sind die Auflösungsgeschwindigkeiten praktisch einander gleich geworden.

d) Versuche mit Kombinationen von Würfel und Oktaeder als Ausgangskörpern.

Die Oktaederflächen zeigten ein weitaus interessanteres Verhalten bei der Auflösung, wie sich schon aus der folgenden Tabelle ergibt; diese zeigt die Auflösungsgeschwindigkeiten, die an einer Kombination von Würfel und Oktaeder gemessen wurden, welche, auf eine Rhombendodekaederfläche aufge kittet, der Auflösung unterworfen wurde.

Die Würfelflächen wurden in der früher beobachteten Weise durch Ikositetraederflächen verdrängt. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Oktaederflächen war aber derartig gering gegenüber der des Ikositetraeders, daß sie schon nach dem dritten Versuch, also nach Verlauf von etwa 11 Stunden, virtuell geworden waren. Der Endkörper der Auflösung war ein reines Ikositetraeder. Die Oktaederflächen blieben bis zum Verschwinden vollkommen eben und waren daher zu Messungen sehr geeignet. Um ihre Auflösungsgeschwindigkeit eingehender zu studieren, wurden an modellartigen Spaltungswürfeln von etwa 1,5 cm Kantenlänge

Tabelle 24 (Vorversuch).

Kristall No. 39. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Thermostat I.
 Ausgangskörper: $\{100\} \cdot \{111\}$. Kittfläche: $\{110\}$. Gewicht: 6,9859 g.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 15,95$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 15,69$ mm,
 $(100) : (\bar{1}00) = 14,95$ mm, $(\bar{1}\bar{1}1) : (1\bar{1}\bar{1}) = 19,27$ mm, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = 18,77$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung					V_{100}	V_{111}	v_{100}	v_{111}	T.Z.
			vertikal $(001) + (00\bar{1})$	$(010) + (0\bar{1}0)$	$(100) + (\bar{1}00)$	vertikal $(111) + (1\bar{1}\bar{1})$	vertikal $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1})$					
		g	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
1	4 ^h	1,9773	1,62	1,74	1,63	1,47	1,30	1,66	1,39	0,42	0,35	134,7
2	4	1,7418	1,94	1,98	2,05	1,52	1,64	1,99	1,58	0,50	0,40	156,9
3	3	1,0460	1,50	1,47	1,35	—	—	1,44	—	0,48	—	163,0
4	4 15 ^m	1,0787	2,01	2,09	2,27	—	—	2,12	—	0,50	—	139,4

je ein Paar paralleler Oktaederflächen mittels des WÜLFING'schen Schleifapparates angeschliffen. Die Flächen wurden ungefähr so groß angeschliffen, daß die Ursprungsdistanz der Oktaederflächen etwas größer als die der Würfelflächen war. Als Kittfläche wurde eine Rhombendodekaederfläche klein angeschliffen, wodurch erreicht wurde, daß ein Paar Würfelflächen (in den Tabellen als vertikal bezeichnet) und die Oktaederflächen beim Versuch senkrecht standen, und daher vollkommen gleichen Auflösungsbedingungen unterworfen waren, so daß ihre Verschiebungsgeschwindigkeiten durchaus vergleichbar waren. Von diesen Ausgangskörpern wurde je einer in 0,25 %, 0,5 %, 1 % und 2 % untersättigter Lösung der Auflösung unterworfen.

Bei diesen Versuchen blieben die Oktaederflächen vollkommen eben bis zu ihrem Verschwinden, mit Ausnahme von No. 60, bei dem sich einzelne rundliche, unregelmäßige Ätzgrübchen auf den Oktaederflächen bildeten und nicht wieder verschwanden.

Die Würfelflächen wurden in der früher beobachteten Weise durch Pyramidenwürfel und Ikositetraeder verdrängt; doch trat stets eine sehr starke Verrundung dieser Flächen gegen die Kanten der Oktaederflächen ein, so daß auch in der um 2 % untersättigten Lösung, in der die Auflösungsgeschwindigkeiten einander gleich waren, die Oktaederflächen zum Verschwinden kamen.

Tabelle 25.

Kristall No. 59. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 0,25 %. Ausgangskörper: $\{100\} (111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Kittfläche: (110) . Gewicht: 7,0322 g.
 Distanzen: $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 16,10$ mm, $(001) : (00\bar{1}) = 14,69$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 15,93$ mm, $(100) : (\bar{1}00) = 15,49$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung				Verschiebung pro 1 Stunde				$\frac{v_{001}}{v_{111}}$	T.Z.
			$(111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ vertikal	$(001) + (00\bar{1})$ vertikal	$(010) + (0\bar{1}0)$	$(100) + (\bar{1}00)$	$(111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ vertikal	$(001) + (00\bar{1})$ vertikal	$(010) + (0\bar{1}0)$	$(100) + (\bar{1}00)$		
1	4 ^b	0,6300 g	0,38 mm	0,46 mm	0,47 mm	0,43 mm	0,095 mm	0,115 mm	0,188 mm	0,198 mm	—	134,3
2	4	0,6072	0,34	0,45	0,45	0,37	0,085	0,113	0,113	0,093	1,30	159,5
3	3 30 ^m	0,5907	0,32	0,51	0,49	0,46	0,091	0,146	0,140	0,131	1,57	128,8
4	4 30	0,6538	0,32	0,69	0,63	0,57	0,071	0,153	0,140	0,127	2,12	140,2
5	3	0,4368	0,32	0,46	0,45	0,46	0,107	0,153	0,150	0,153	1,42	164,0
6	3	0,3796	0,27	0,50	0,42	0,35	0,090	0,167	0,130	0,117	1,82	136,4
7	4	0,3822	0,43	0,63	0,47	0,61	0,085	0,158	0,118	0,153	1,83	140,9
8	3	0,3788	—	0,50	0,58	0,48	—	0,200	0,193	0,160	—	166,5
9	4	0,4530	—	0,75	0,65	0,69	—	0,188	0,163	0,173	—	153,1

Tabelle 26.

Kristall No. 55. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 0,5%. Thermostat I. Ausgangskörper: $\{100\}$ $\{111\}$ $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Kittfläche: $\{110\}$.
 Gewicht: 7,4698 g. Distanzen: $\{111\}:\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} = 16,83$ mm, $\{001\}:\{00\bar{1}\} = 15,73$ mm, $\{010\}:\{0\bar{1}0\} = 15,29$ mm, $\{100\}:\{\bar{1}00\} = 16,00$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung				Verschiebung pro 1 Stunde				$\frac{V_{001}}{V_{111}}$	T.Z.
			$\{111\} + \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ vertikal	$\{001\} + \{00\bar{1}\}$ vertikal	$\{010\} + \{0\bar{1}0\}$	$\{100\} + \{\bar{1}00\}$	$\{111\} + \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ vertikal	$\{001\} + \{00\bar{1}\}$ vertikal	$\{010\} + \{0\bar{1}0\}$	$\{100\} + \{\bar{1}00\}$		
1	2 ^h 0 ^m	0,5795 g	0,10 mm	0,44 mm	0,42 mm	0,49 mm	0,20 mm	0,22 mm	0,21 mm	0,25 mm	—	130,6
2	2 15	0,6123	0,28	0,47	0,43	0,49	0,12	0,21	0,19	0,22	1,65	127,6
3	2 5	0,5486	0,29	0,46	0,44	0,44	0,14	0,22	0,21	0,21	1,56	130,2
4	2 0	0,5213	0,38	0,41	0,43	0,50	0,19	0,21	0,22	0,25	1,08	148,9
5	2 0	0,4432	0,28	0,43	0,41	0,43	0,14	0,22	0,21	0,22	1,51	133,5
6	2 15	0,4040	0,24	0,43	0,36	0,42	0,10	0,19	0,16	0,19	1,83	123,7
7	2 10	0,4393	0,29	0,51	0,48	0,49	0,13	0,24	0,22	0,23	1,73	143,9
8	2 0	0,3553	0,26	0,44	0,37	0,40	0,13	0,22	0,19	0,20	1,66	128,2
9	2 0	0,3343	0,25	0,48	0,36	0,48	0,13	0,24	0,18	0,24	1,88	127,7
10	2 0	0,3290	0,26	0,47	0,41	0,42	0,13	0,24	0,21	0,21	1,77	130,8
11	2 0	0,2113	—	0,26	0,29	0,30	—	0,13	0,15	0,15	—	136,1
12	2 5	0,2938	—	0,43	0,39	0,41	—	0,21	0,19	0,20	—	147,8
13	2 0	0,2503	—	0,50	0,40	0,42	—	0,25	0,20	0,21	—	143,3
14	2 0	0,2072	—	0,43	0,33	0,37	—	0,22	0,17	0,19	—	128,6
15	2 0	0,2042	—	0,32	0,31	0,37	—	0,16	0,16	0,19	—	138,9
16 ¹	2 30	0,2372	—	0,40	0,46	0,42	—	0,16	0,18	0,17	—	152,7
17	2 45	0,3292	—	0,81	0,73	0,75	—	0,29	0,27	0,27	—	152,2
18	2 32	0,2610	—	0,68	0,67	0,66	—	0,27	0,27	0,26	—	136,9

¹ Vergl. Anmerkung zu Tabelle 20, p. 394.

Tabelle 27.

Kristall No. 42. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Thermostat I. Ausgangskörper: $\{100\}$ $\{111\}$ $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Kitfläche: $\{110\}$.
 Gewicht: 6,0475 g. Distanzen: $\{111\} : \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} = 15,42$ mm, $\{001\} : \{00\bar{1}\} = 14,90$ mm, $\{010\} : \{0\bar{1}0\} = 14,35$ mm, $\{100\} : \{\bar{1}00\} = 14,65$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung				Verschiebung pro 1 Stunde				$\frac{V_{001}}{V_{111}}$	T.Z.
			$\begin{matrix} \cdot(111) \\ + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \\ \text{vertikal} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (001) \\ + (00\bar{1}) \\ \text{vertikal} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (010) \\ + (0\bar{1}0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} (100) \\ + (\bar{1}00) \end{matrix}$	$\begin{matrix} (111) \\ + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \\ \text{vertikal} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (001) \\ + (00\bar{1}) \\ \text{vertikal} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (010) \\ + (0\bar{1}0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} (100) \\ + (\bar{1}00) \end{matrix}$		
1	1 ^h 0 ^m	0,5260 g	0,38 mm	0,38 mm	0,41 mm	0,42 mm	0,38 mm	0,38 mm	0,41 mm	0,42 mm		148,5
2	1 10	0,5725	0,40	0,57	0,52	0,51	0,34	0,49	0,45	0,44	1,43	146,3
3	1 36	0,7336	0,60	0,77	0,72	0,68	0,38	0,48	0,46	0,43	1,28	144,4
4	1 11	0,4854	0,38	0,53	0,59	0,56	0,32	0,45	0,50	0,48	1,40	136,4
5	1 15	0,5696	0,41	0,58	0,63	0,54	0,35	0,46	0,43	0,50	1,42	134,4
6	1 20	0,4497	0,44	0,63	0,62	0,48	0,33	0,48	0,47	0,38	1,43	132,0
7	1 23	0,4472	0,41	0,62	0,64	0,60	0,30	0,45	0,46	0,43	1,51	148,8
8	1 11	0,3252	0,44	0,52	0,53	0,71	0,37	0,44	0,45	0,60	1,18	134,9
9	1 0	0,2619	0,36	0,43	0,41	0,46	0,36	0,43	0,41	0,46	1,20	125,2
10	1 10	0,2812	—	0,53	0,48	0,50	—	0,45	0,41	0,43	—	143,4
11	1 18	0,3040	—	0,72	0,74	0,67	—	0,55	0,57	0,52	—	153,8
12	1 0	0,3928	—	0,40	0,42	0,47	—	0,40	0,42	0,47	—	152,9
13	1 10		—	0,62	0,59	0,61	—	0,53	0,51	0,52	—	158,8
14	1 19		0,2022	—	0,73	0,70	0,67	—	0,55	0,53	0,51	—

Tabelle 28.

Kristalle No. 49. T = 35. Untersättigung: 2%. Thermostat II. Ausgangskörper: {100} (111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Kittfläche: (110).
 Gewicht: 6,4282 g. Distanzen: (111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = 15,35 mm, (001) : (00 $\bar{1}$) = 14,52 mm, (010) : (0 $\bar{1}$ 0) = 15,10 mm, (100) : ($\bar{1}$ 00) = 15,37 mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung				Verschiebung pro 1 Stunde				$\frac{v_{001}}{v_{111}}$	T.Z.
			(111) + ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) vertikal	(001) + (00 $\bar{1}$) vertikal	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	(111) + ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) vertikal	(001) + (00 $\bar{1}$) vertikal	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)		
1	35 ^m	0,6254 g	0,61 mm	0,50 mm	0,51 mm	0,48 mm	1,05 mm	0,86 mm	0,87 mm	0,82 mm		134,9
2	35	0,6286	0,50	0,51	0,49	0,48	0,86	0,87	0,84	0,82	1,02	134,5
3	38	0,6245	0,60	0,54	0,57	0,52	0,95	0,86	0,90	0,82	0,90	134,3
4	43	0,6298	0,69	0,71	0,53	0,62	0,96	0,99	0,74	0,87	1,03	140,4
5	38	0,4405	0,55	0,56	0,51	— ¹	0,87	0,88	0,81	—	1,02	138,6
6	40	0,4731	0,61	0,69	0,57	—	0,92	1,03	0,86	—	1,13	137,2
7	30	0,3366	0,47	0,47	0,45	—	0,94	0,94	0,99	—	1,00	132,9
8	36	0,3739	0,54	0,56	0,47	—	0,90	0,92	0,78	—	1,04	126,1
9	38	0,3601	0,60	0,63	0,62	—	0,95	0,99	0,98	—	1,05	124,0
10	36	0,3041	0,60	0,51	0,72	—	1,00	0,85	0,72	—	0,85	124,0
11	48	0,4121	0,79	1,00	0,81	—	0,99	1,25	1,00	—	—	152,1

¹ Die Verschiebung von (100) + ($\bar{1}$ 00) konnte von Versuch 5 ab nicht mehr gemessen werden, da nach diesem Versuch die Fläche (100) sehr ungleichmäßig gelöst war, wahrscheinlich infolgedessen, daß beim Aufkitten etwas Canadabalsam auf diese Fläche gelangt war.

Die folgende Tabelle 29 gibt analog der Tabelle 23, p. 396, in einer Zusammenfassung der Ergebnisse der oben mitgeteilten Versuche ein Bild über die Verhältnisse der Auflösungsgeschwindigkeiten von Oktaeder und Pyramidenwürfel bzw. Ikositetraeder bei verschiedenen Untersättigungen.

Tabelle 29.

Kristall No.	Unter-sättigung	Versuch No.	v_{111}	v_{001}	$\frac{v_{001}}{v_{111}}$
60	0,25 %	2—8	0,087	0,147	$1,677 \pm 0,083$
55	0,5	2—10	0,134	0,218	$1,630 \pm 0,067$
42	1	2—9	0,341	0,460	$1,356 \pm 0,029$
49	2	2—10	0,927	0,931	$1,004 \pm 0,019$

Der bei 0,25 % Untersättigung gewonnene Wert für $\frac{v_{001}}{v_{111}}$, der sich nicht stetig in die Tabelle einfügt, ist sicher beeinflusst durch die oben erwähnten Ätzgrübchen.

Im übrigen bestätigen diese Versuche nur die schon gemachten Erfahrungen, die sich folgendermaßen kurz zusammenfassen lassen:

1. Jede Fläche verschiebt sich unter konstanten Bedingungen bei der Auflösung mit einer ihr eigenen konstanten Geschwindigkeit; diese Geschwindigkeiten ermöglichen es, die Gestalt des Endkörpers vorauszusagen.

2. Mit zunehmender Untersättigung nehmen die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit schnell ab.

II. Versuche bei 30° mit NaClO_3 -Kristallen bei 0,5 %, 1 %, 2 % Untersättigung.

Um zu untersuchen, ob die bei der Auflösung von Chlornatriumkristallen gemachten Erfahrungen allgemeinere Gültigkeit beanspruchen, wurden weiterhin Untersuchungen über das Verhalten von Natriumchlorat kristallen einer untersättigten Lösung gegenüberaus geführt. Es wurde dieser regulär-tetartederisch kristallisierende Körper gewählt, um zugleich die Frage zu entscheiden, ob sich auch an den Auflösungskörpern diese niedere Symmetrie zu erkennen gibt. Außerdem lassen sich ohne Schwierigkeiten große Kristalle von NaClO_3 herstellen.

Die Anordnung war genau die gleiche wie bei den Versuchen mit Steinsalzkristallen (vergl. p. 369 ff.). Im Thermostaten wurden bei 30° in 13 l Lösung, die durch eine 3,3 cm dicke Schicht von 2 l Paraffinöl gegen Verdunstung geschützt war und ständig gerührt wurde, Würfel von NaClO_3 , die auf einem durch die Strömung der Lösung gedrehten Flügelrädchen befestigt waren, der Auflösung unterworfen. Der einzige Unterschied im Apparat war, daß die Kristalle nicht direkt auf das Nickelrädchen aufgekittet wurden, sondern es befand sich zwischen beiden ein beiderseits zu einer runden Scheibe plattgedrücktes, etwa 1 cm langes Stückchen Glasstab. Dies geschah, damit die Kittstelle, zu der ich fast stets eine Würfelfläche wählte, nicht so groß wurde, daß sie an die Kanten der benachbarten Würfelflächen heranreichte. Als Befestigungsmittel konnte Canadabalsam nicht verwandt werden, weil die Kristalle sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen sind und bei der Berührung mit dem erhitzten Balsam zerspringen. Es wurde daher zum Aufkitten eine schwarze Masse verwandt, wie sie zum Zugießen von Akkumulatoren benutzt wird. Diese braucht nur sehr wenig erwärmt zu werden, um weich zu werden, hält aber doch bei der Temperatur von 30° noch sehr fest.

Die Lösung wurde hergestellt, indem die nach den Angaben in LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen für 13 l bei 30° gesättigte Lösung erforderlichen Mengen Salz und Wasser in den Thermostaten gebracht und, geschützt gegen Verdunstung durch 2 l Paraffinöl, bei etwa 40° unter ständiger Rührung gelöst wurden. Nach der Einstellung des Thermostaten auf 30° schied sich jedoch eine beträchtliche Menge Salz aus; mithin war die in den Tabellen angegebene Zahl für die Löslichkeit zu hoch. Die Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Salz abgehebert und in einen andern Thermostaten gebracht; hierauf zeigte ein 16 Stunden in ihr gerührter Kristall eine Gewichtszunahme von 0,2077 g. Die Lösung war also noch übersättigt, und es wurden abwechselnd 5 ccm Wasser hinzugefügt und ein Kristall längere Zeit in der Lösung gerührt, so lange, bis der Kristall kein Wachstum mehr zeigte, sondern Auflösung. Die Abweichung von der Sättigungskonzentration betrug jetzt im Höchsthalle 5 g Wasser auf 13 l Lösung, auf 100 ccm Lösung also 0,04 g. Zur Analyse der Lösung wurden jetzt etwa 10 ccm der Lösung im Platintiegel gewogen, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Trockenschrank

bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ergab sich eine Löslichkeit von 104,6 g Na Cl O₃ auf 100 g Wasser. Aus den in LANDOLT-BÖRNSTEIN¹ gegebenen Zahlen ergibt sich durch Interpolation 111,25 g Na Cl O₃ auf 100 g Wasser für $t = 30^\circ$. Mit Hilfe der WESTFAL'schen Wage wurde das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung bei 30° zu 1,450 bestimmt. Aus diesen Zahlen ergibt sich die in 13 l Lösung enthaltene Menge Na Cl O₃ zu 9637 g (also in 100 cm³ Lösung 74,13 \pm 0,007 g Na Cl O₃), und diese Zahl wurde allen späteren Berechnungen zugrunde gelegt. Die Untersättigung, deren prozentuale Berechnung in der gleichen Weise wie bei den Versuchen mit Chlornatrium geschah (vergl. p. 373), wurde durch Hinzufügen der berechneten Menge Wasser bewirkt. Es wurden wieder Untersättigungen von 0,5 % bis 2 % verwandt.

Als Ausgangskörper wurden nur Würfel benutzt. Ein Teil der Kristalle war mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. JOHNSEN zur Verfügung gestellt worden und den Rest hatte ich im Exsikkator gezüchtet. Die Würfel wurden stets — bis auf eine Ausnahme — mit einer ihrer Flächen aufgekitet.

In den folgenden Tabellen sind die gemessenen Auflösungs-geschwindigkeiten zusammengestellt. Ich gebe sogleich alle Messungen wieder, die bei den 3 Untersättigungen von 0,5 %, 1 % und 2 % gemacht wurden, weil in dem Vorgang der Auflösung bei verschiedener Untersättigung kein Unterschied zu konstatieren war. Die Einrichtung der Tabellen ist derjenigen der früheren analog.

Die Auflösung ging, was die Art der entstehenden Auflösungs-körper anbetrifft, zunächst in einer Weise vor sich, die den beim Chlornatrium gemachten Beobachtungen durchaus analog war. Schon nach dem ersten Versuch waren die Würfelflächen stets verdrängt durch andere Flächen, die auf den ersten Blick als Pyramidenwürfelflächen erschienen; genauere Beobachtungen lehrten jedoch, daß die Auflösungskörper aus zwei krummflächigen Pentagondodekaedern von verschiedenen Vorzeichen und verschiedenen Indizes gebildet waren. Die Kanten trafen nämlich auf quadratischen Würfelflächen nicht in einer Ecke zusammen, sondern es bildete sich eine der Würfelfkante parallele Kombinations-

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 3. Aufl. 1905. p. 557.

Tabelle 30.

Kristall No. 2. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 0,5 %. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 1,9982 g. Kittfläche: $(00\bar{1})$.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 4,02$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 10,55$ mm, $(100) : (\bar{1}00) = 13,26$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	
1	2 ^h 4 ^m	0,4072 g	0,25 mm	0,79 mm	0,87 mm	0,12 mm	0,38 mm	0,42 mm	—
2	1 0	0,1576	0,18	0,42	0,45	0,18	0,42	0,45	108,8
3	1 6	0,1585	0,18	0,53	0,52	0,16	0,48	0,47	122,2

Tabelle 31.

Kristall No. 3. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 0,5 %. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 4,3083 g. Kittfläche: (001) .
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 6,45$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 15,88$ mm, $(100) : (\bar{1}00) = 16,16$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	
1	2 ^h 0 ^m	0,7599 g	0,21 mm	0,66 mm	0,55 mm	0,11 mm	0,33 mm	0,28 mm	179,7
2	1 30	0,4437	0,14	0,48	0,49	0,09	0,32	0,33	123,4
3	1 12	0,3695	0,19	0,49	0,44	0,16	0,41	0,37	122,9
4	1 12	0,3225	0,17	0,42	0,44	0,14	0,35	0,37	141,4
5	1 0	0,2421	0,11	0,37	0,35	0,11	0,37	0,35	125,6
6	1 0	0,1986	0,12	0,34	0,32	0,12	0,34	0,32	110,3
7	1 6	0,2091	0,12	0,37	0,38	0,11	0,34	0,35	117,4
8	1 0	0,1841	0,13	0,34	0,33	0,13	0,34	0,33	117,4
9	1 0	0,1725	0,10	0,38	0,35	0,10	0,38	0,35	118,4
10	1 40	0,2604	0,18	0,58	0,61	0,11	0,35	0,37	111,5

Tabelle 32.

Kristall No. 4. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 1,3982 g. Kittfläche: $(00\bar{1})$.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 3,72$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 12,12$ mm, $(100) : (100) = 12,15$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + (100)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + (100)	
1	30 ^m	0,1723 g	0,07 mm	0,30 mm	0,27 mm	0,14 mm	0,60 mm	0,54 mm	106,4
2	30	0,1786	0,12	0,38	0,34	0,24	0,76	0,68	114,0
3	40	0,1933	0,17	0,52	0,49	0,26	0,78	0,74	105,4
4	30	0,1365	0,16	0,40	0,39	0,32	0,80	0,78	121,9

Tabelle 33.

Kristall No. 5. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 3,9576 g. Kittfläche: $(11\bar{1})$.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 13,71$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 11,98$ mm, $(100) : (100) = 11,71$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			V	v	T.Z.
			(001) + (00 $\bar{1}$)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + (100)			
1	30 ^m	0,2683 g	0,19 mm	0,17 mm	0,18 mm	0,18 mm	0,36 mm	110,3
2	40	0,4108	0,38	0,38	0,36	0,37	0,56	120,0

Anmerkung: Beim Abspülen mit Äther nach dem zweiten Versuch zersprang dieser Kristall, so daß keine weiteren Messungen möglich waren. Die Messungen sind hier nur wiedergegeben, weil dieser Kristall sehr gute Winkelmessungen der Auflösungskörper zuließ.

Tabelle 34.

Kristall No. 10. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 1%. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 6,2385 g. Kittfläche: $(00\bar{1})$.
 Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 6,58$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 8,56$ mm, $(100) : (100) = 11,40$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + (100)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + (100)	
1	45 ^m	0,2385 g	0,17 mm	0,42 mm	0,37 mm	0,23 mm	0,56 mm	0,49 mm	103,2
2	45	0,2453	0,21	0,46	0,49	0,28	0,61	0,65	128,5
3	45	0,1964	0,20	0,49	0,50	0,27	0,65	0,67	113,4

Tabelle 35.

Kristall No. 14. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 2%. Ausgangskörper: $\{100\}$ mit kleinen $\{110\}$ und $\{111\}$. Gewicht: 2,1930 g. Kittfläche: (001). Distanzen: $(\bar{C}01) : (001) = 10,30$ mm, $(010) + (0\bar{1}0) = 9,30$ mm, $(100) : (\bar{1}00) = 9,22$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	
1	30 ^m	0,3828 g	0,26 mm	0,50 mm	0,49 mm	0,52 mm	1,00 mm	0,98 mm	123,9
2	30	0,3362	0,26	0,55	0,53	0,52	1,10	1,06	115,6
3	30	0,2883	0,29	0,55	0,56	0,58	1,10	1,12	116,5
4	30	0,2613	0,28	0,64	0,72	0,56	1,28	1,42	125,9

Tabelle 36.

Kristall No. 15. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 2%. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 2,1048 g. Kittfläche: (001). Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 4,99$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 12,20$ mm, $(100) : (\bar{1}00) = 13,55$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	
1	30 ^m	0,4384 g	0,29 mm	0,58 mm	0,62 mm	0,58 mm	1,16 mm	1,24 mm	121,3
2	40	0,4716	0,29	0,82	0,86	0,44	1,23	1,29	118,5
3	50	0,4401	0,35	1,03	1,09	0,42	1,24	1,31	94,7

Tabelle 37.

Kristall No. 12. $T = 30^\circ$. Untersättigung: 2%. Ausgangskörper: $\{100\}$. Gewicht: 1,5897 g. Kittfläche: (001). Distanzen: $(001) : (00\bar{1}) = 9,02$ mm, $(010) : (0\bar{1}0) = 7,09$ mm, $(100) : (\bar{1}00) = 10,07$ mm.

No.	t	A	Absolute Verschiebung			Verschiebung pro 1 Stunde			T.Z.
			(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	(001)	(010) + (0 $\bar{1}$ 0)	(100) + ($\bar{1}$ 00)	
1	30 ^m	} 0,7670 g }	} 0,76 mm }	0,46 mm	0,46 mm	} 0,64 mm }	0,92 mm	0,92 mm	107,1
2	60			1,02	1,11		1,02	1,11	109,5

kante. Auch waren auf den vier bei flachwürfelförmigen Ausgangskörpern länglich-rechteckigen Würfel­flächen, die ich bei der Aufkittung vertikal, also parallel der Rotationsachse orientierte, die horizontalen Kombinationskanten der Flächen $\{h\ 0\ l\}$ nicht gleich, sondern abwechselnd verschieden lang. Es wurden gemessen bei Würfel No. 4 nach Versuch 2 die Kante $[h\ 0\ l : h\ 0\ \bar{l}]$ und die Kante $[\bar{h}\ 0\ l : h\ 0\ \bar{l}]$ zu 4,5 bzw. 5,0 mm, während die Kante $[0\ h\ l : 0\ h\ \bar{l}]$ und die Kante $[0\ h\ l : 0\ h\ \bar{l}]$ 9,0 und 9,5 mm maßen. Auch die Winkelmessungen, die später wiedergegeben

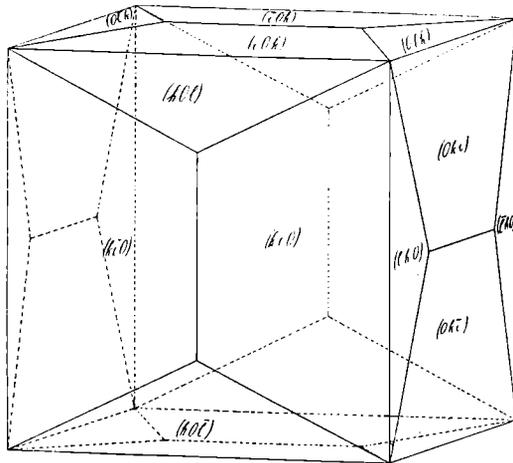


Fig. 7.

werden, bestätigten diese Tatsache. Besonders deutlich war die Kombination der beiden Pentagondodekaeder an dem angenähert modellartigen Kristall No. 5 zu beobachten, bei dem 3 Würfel­flächen gleichmäßig zur Drehung orientiert worden waren. Die Fig. 7 gibt das Bild dieses Auflösungskörpers wieder. Es ist ein rechts drehender Kristall.

Im weiteren Verlauf des Auflösungs­vorganges zeigte sich insofern eine Abweichung gegenüber dem Verhalten der Chlornatriumkristalle, als keine weiteren Flächen auftraten, die die Pentagondodekaeder z. T. oder ganz hätten verdrängen können. Die Kanten der Pentagondodekaeder blieben bis zum Schluß der Beobachtungen erhalten; diese stellten also den Endkörper der Auflösung dar. Infolgedessen mußten die Messungen, die ja — bis

auf die erste bei jeder Versuchsreihe — Auflösungsgeschwindigkeiten der Pentagondodekaederflächen darstellen, konstante Werte ergeben. Dieses ist auch im allgemeinen in den Tabellen zu beobachten. Die Abweichungen, die teilweise beträchtlicher als beim Chlornatrium sind, möchte ich zum größten Teil auf Inhomogenität des Materials zurückführen. Denn die im Exsikkator relativ schnell unter wechselnden Temperaturverhältnissen gewachsenen Na Cl O_3 -Kristalle waren nicht so homogen wie die ausgesuchten Steinsalzpaltungsstücke. Auf Inhomogenitäten und Spannungen ist wohl auch die außerordentliche Empfindlichkeit der Natriumchloratkristalle gegen Temperaturänderungen zurückzuführen. Vollkommen klare Kristalle zersprangen oft bei der Erwärmung vor dem Aufkitten oder bei der Abkühlung, die durch das Abspülen mit Alkohol oder Äther verursacht wurde. Einige Na Cl O_3 -Kristalle, die anfangs homogen erschienen, zeigten bei der Auflösung Einschlüsse von Mutterlauge, die dann unregelmäßige Ätzgrübchen verursachten, wodurch selbstverständlich die Auflösungsgeschwindigkeit ungleichmäßig, und zwar, weil die Oberfläche vergrößert war, beschleunigt werden mußte. In einzelnen der Versuchsreihen ist daher ein Ansteigen der Werte zu konstatieren. Im allgemeinen bestätigen diese Versuche jedoch die Erfahrung, daß eine Fläche unter konstanten Bedingungen eine konstante Verschiebungsgeschwindigkeit hat.

In dem Verhalten der Kristalle den verschiedenen Untersättigungen gegenüber bestätigte sich die schon beim Chlornatrium gemachte Erfahrung, daß bei höherer Untersättigung sich keine scharfkantigen Auflösungskörper mehr ausbilden. Bei 0,5 % und 1 % Untersättigung waren die Kanten recht scharf ausgebildet und die Flächen ließen gute Winkelmessungen zu. Bei 2 % Untersättigung zeigten die Auflösungskörper stärkere Verrundung und weniger gute Kantenausbildung, so daß auch nur vereinzelte Winkelmessungen gemacht werden konnten. Es läßt sich also vermuten, daß sich bei noch größerer Untersättigung erst recht keine scharfkantigen Auflösungsflächen mehr ausbilden werden.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der an den Auflösungskörpern gemachten Winkelmessungen. Es wurde stets, wie bei den Messungen am Steinsalz, von der Reflexreihe, die die gekrümmten Flächen im Goniometer ergaben, derjenige Reflex

benutzt, der demjenigen Pentagondodekaeder entsprach, das dem Würfel am nächsten lag. Die nebeneinanderstehenden Winkel in der Tabelle 38 beziehen sich auf je 2 Flächenpaare, welche zwei verschiedenen Pentagondodekaedern entsprechen, aber zur Rotationsachse gleich orientiert waren. Die Lage der Flächen ist aus Fig. 7 zu ersehen. Der Fehler der einzelnen Winkelmessungen betrug höchstens $\pm 4'$.

Tabelle 38.

1. 0,5 % Untersättigung.		
Kristall No. 2 (gemessen nach Vers. 2)	$(i0k) : (\bar{i}0k) = 1^{\circ} 49'$ $(0ki) : (0k\bar{i}) = 2\ 39$	$(01h) : (0\bar{1}h) = 4^{\circ} 2'$
Kristall No. 3 (gemessen nach Vers. 1)	$(i0k) : (\bar{i}0k) = 1\ 6$ $(0ki) : (0k\bar{i}) = 2\ 43$ $(0\bar{k}i) : (0\bar{k}\bar{i}) = 2\ 56$ $(ki0) : (k\bar{i}0) = 2\ 7$ $(\bar{k}i0) : (\bar{k}\bar{i}0) = 1\ 59$	$(01h) : (0\bar{1}h) = 2\ 2$ $(h01) : (h0\bar{1}) = 3\ 36$ $(\bar{h}01) : (\bar{h}0\bar{1}) = 3\ 26$
2. 1 % Untersättigung.		
Kristall No. 4 (gemessen nach Vers. 2)	$(i0k) : (\bar{i}0k) = 1^{\circ} 15'$ $(0ki) : (0k\bar{i}) = 4\ 51$ $(0\bar{k}i) : (0\bar{k}\bar{i}) = 4\ 29$ $(ki0) : (k\bar{i}0) = 3\ 7$ $(\bar{k}i0) : (\bar{k}\bar{i}0) = 3\ 4$	$(01h) : (0\bar{1}h) = 3^{\circ} 2'$ $(h01) : (h0\bar{1}) = 5\ 31$ $(\bar{h}01) : (\bar{h}0\bar{1}) = 5\ 18$
Kristall No. 5 (gemessen nach Vers. 5)	$(i0k) : (\bar{i}0k) = 1\ 38,5$ $(ki0) : (k\bar{i}0) = 1\ 50,5$ $(0ki) : (0k\bar{i}) = 1\ 28$	$(01h) : (0\bar{1}h) = 4\ 15$ $(1h0) : (\bar{1}h0) = 3\ 29$ $(h01) : (h0\bar{1}) = 4\ 42$
3. 2 % Untersättigung.		
Kristall No. 12 (gemessen nach Vers. 2)	$(1\bar{h}0) : (\bar{1}\bar{h}0) = 4^{\circ} 11'$ $(01h) : (0\bar{1}h) = 3\ 51,5$ $(1h0) : (\bar{1}h0) = 3\ 8,5$	$(0\bar{k}i) : (0\bar{k}\bar{i}) = 8^{\circ} 35'$ $(0ki) : (0k\bar{i}) = 7\ 21,5$

Aus diesen Messungen ist zu ersehen, daß die Winkel abhängig sind von der Orientierung zur Rotationsachse: die angenähert senkrecht zu dieser Achse orientierten Pentagondodekaederflächen bilden stets einen kleineren Winkel miteinander, als die nahezu parallel zur Rotationsachse orientierten Flächen. Zieht man dieses in Betracht, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die

Auflösungskörper kombiniert sind aus 2 Pentagondodekaedern. Besonders deutlich lassen dies die am Kristall No. 5 gemessenen Winkel erkennen, die als Mittelwerte $4^{\circ} 9' \pm 25'$ und $1^{\circ} 39' \pm 8'$ ergeben. Diesen Winkeln würden die Indizes $\{28.1.0\}$ und $\{69.1.0\}$ entsprechen.

Nach den gemachten Messungen scheinen die gegenseitigen Neigungen der Pentagondodekaederflächen mit zunehmender Untersättigung größer zu werden. Doch läßt sich dieses nicht mit Sicherheit behaupten, weil die Winkel — abgesehen von der Abhängigkeit von der Orientierung — mit fortschreitendem Auflösungs Vorgang größer wurden, wie die folgenden Messungen zeigen. Am Kristall No. 10 (1 % Untersättigung, Auflösungsgeschwindigkeiten s. Tabelle 34) wurden nach jedem Versuch die Winkel gemessen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die fehlenden Winkel gaben unzureichende Reflexe.

Tabelle 39.
Kristall No. 10. Untersättigung 1 %.

Winkel:	$(\bar{1}0k) : (\bar{1}0h) : (01h) : (0\bar{1}h)$	$(0ki) : (0k\bar{1})$	$(h0l) : (h0\bar{l})$	$(ki0) : (k\bar{l}0)$	
Nach Versuch 1	1° 21'	2° 44'	2° 3'	1° 57'	1° 17'
„ „ 2	1 35	3 36	3 25	5 19	2 37
„ „ 3	2 8	5 5	4 17	7 15	3 21

Jede Zahl dieser Tabelle ist das Mittel aus 3 Messungen eines und desselben Winkels, die untereinander Abweichungen bis zu 5' zeigten. Aus dieser Tabelle ist deutlich zu erkennen, daß die Neigung der Flächen zueinander im Laufe des Auflösungs Vorganges zunimmt, und zwar ziemlich stetig, wenn man von einem Winkel, $(h0l) : (h0\bar{l})$, absieht, den die erste Messung als sehr klein ergab. Zur Erklärung dieser Erscheinung möchte ich nicht annehmen, daß gewissermaßen eine Drehung der Flächen stattfindet; sie beruht vielmehr auf der Krümmung der Flächen. Denn dadurch, daß zwei konvex gekrümmte Flächen sich parallel zu sich selbst nach dem Zentrum bewegen, findet eine ständige Vergrößerung des Winkels an ihrer Kante statt! Wären die Flächen eben, so würde dieses Anwachsen der Neigungen nicht zu beobachten sein.

Durch diese Erscheinung ist aber ein Vergleich der Winkel-messungen an verschiedenen Auflösungskörpern ziemlich illusorisch

geworden. Man kann korrekt nur solche bei verschiedener Untersättigung entstandene Auflösungskörper vergleichen, bei denen der Auflösungs Vorgang gleich weit vorgeschritten ist, wobei der Fortschritt gemessen wird in der Verschiebung der Flächen oder in der pro Oberflächeneinheit an die Lösung abgegebenen Substanzmenge. In diesem Sinne vergleichbar sind die Winkelmessungen von Kristall No. 3 mit denen von No. 4 (Tab. 31 und 32, sowie Tab. 38) und die Winkelmessungen von No. 12 (Tab. 37 und 38) mit den an No. 10 (Tab. 34 und 39) nach dem dritten Versuch gemachten Messungen. Beim Vergleich dieser Zahlen ergeben sich allerdings in den meisten Fällen für die höhere Untersättigung die größeren Winkel, wobei man natürlich nur Winkel gleichwertiger und gleich zur Rotationsachse orientierter Flächen vergleichen darf. Am besten würde man die bei verschiedener Untersättigung erhaltenen Endkörper in bezug auf ihre Winkel vergleichen, da Endkörper ja ihre Winkel bei weiterer Auflösung nicht mehr ändern. Meine obigen NaClO_3 betreffenden Versuchsreihen sind jedoch sämtlich vor der Entstehung des Endkörpers abgebrochen worden.

C. Theoretischer Teil.

Die Sättigungskonzentration (Löslichkeit¹) verschiedener Kristallflächen.

Löslichkeitsunterschiede polymorpher Körper sind in verschiedenen Fällen experimentell nachgewiesen worden, von denen ich als Beispiel das $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anführen möchte. Bei diesem fanden MYLIUS und v. WROCHEM² für das monokline, dem Gips isomorphe α -Dihydrat und rhombische β -Dihydrat, in das die monokline Form nach mehrere Tage langer Berührung mit gesättigter Lösung übergeht, folgende Löslichkeiten bei 20°:

α -Dihydrat: 1,93 Mol auf 100 Mol H_2O ,

β -Dihydrat: 1,34 „ „ 100 „ H_2O .

Dieser Erscheinung der verschiedenen Löslichkeit polymorpher Körper in gewisser Weise analog ist der Einfluß der Korngröße des Bodenkörpers auf die Löslichkeit. Denn auch dieser beruht

¹ Im folgenden bedeutet „Löslichkeit“ stets Sättigungskonzentration.

² MYLIUS und v. WROCHEM, Wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanst. **3**. 495. 1900.

auf einer Verschiedenheit des Energiegehalts des Bodenkörpers, wobei es sich hier allerdings um Oberflächenenergie handelt. Qualitativ ist diese Erscheinung schon lange bekannt: sehr feinkörnig sich ausscheidende Niederschläge werden bei längerem Stehen gröberkörnig, so daß sie sich leicht abfiltrieren lassen. Quantitativ gemessen wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes von der Korngröße jedoch erst 1900 von OSTWALD¹ und von HULETT². Diese fanden bei verschiedenen Salzen Unterschiede in der Löslichkeit bei verschiedener Korngröße des Bodenkörpers, die in den meisten Fällen nur gering waren, z. T. jedoch beträchtlichere Werte erreichten; so z. B. betrug beim Gips der Unterschied des bestimmten maximalen und minimalen Wertes 19%. Hierbei zeigte es sich, daß die minimale Löslichkeit sich schon ergab, falls die Größe der kleinsten Teilchen 2μ betrug, so daß eine Beeinflussung der Löslichkeit durch die Korngröße erst bei noch feinerer Verteilung merklich wird.

Die große Bedeutung dieser Versuche liegt darin, daß hier zum ersten Male quantitativ der Einfluß der Oberflächenenergie auf das Gleichgewicht Mutterlauge-Kristalle nachgewiesen worden ist. Von OSTWALD³ wurde auch eine Formel abgeleitet, die es ermöglicht, mit Hilfe der für zwei verschiedene Korngrößen gemessenen Löslichkeiten die Oberflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase zu berechnen. Die Herleitung dieser Formel ist von FREUNDLICH⁴ etwas modifiziert worden. Während OSTWALD eine integrale Betrachtung anwendet, bei der er eine Anzahl Teilchen vom Radius r_1 in Teilchen vom Radius r_2 übergehen läßt, und die dabei gewonnene Arbeit berechnet, betrachtet FREUNDLICH die Arbeit, die gewonnen wird, wenn man eine kleine Menge vom ersten Teilchen fortnimmt und zum zweiten Teilchen hinzufügt. Da sich aus der von FREUNDLICH hergeleiteten Formel wichtige Schlüsse ziehen lassen, möge sein Gedankengang im folgenden kurz wiedergegeben werden.

FREUNDLICH geht aus von zwei kugelförmigen Körnern mit den Radien r_1 und r_2 , den Oberflächen ω_1 und ω_2 und dem Gewicht w_1 bzw. w_2 . Überträgt man die Menge dw vom ersten

¹ OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 495. 1900.

² HULETT, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. 385. 1900.

³ OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 503. 1900.

⁴ FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig. 1909. p. 143 f.

Korn zum zweiten, so wird beim ersten Korn Oberflächenarbeit gewonnen, beim zweiten aufgewendet. Diese Arbeiten sind $\gamma d\omega_1$ und $\gamma d\omega_2$, wo γ die Kapillaritätskonstante des festen Körpers in bezug auf die Lösung ist. Es ist aber

$$d\omega_1 = \frac{\partial \omega_1}{\partial w_1} dw,$$

da der Oberflächenzuwachs $d\omega_1$ davon abhängt, wie stark sich ω_1 mit der Korngröße ändert. Da die Körner kugelförmig angenommen wurden, wird, wenn ρ die Dichte der festen Substanz ist

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 4\pi r_1^2 & w_1 &= \frac{4}{3}\pi r_1^3 \cdot \rho \\ \frac{\partial \omega_1}{\partial r_1} &= 8\pi r_1 & \frac{\partial w_1}{\partial r_1} &= 4\pi r_1^2 \cdot \rho. \end{aligned}$$

Also wird

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial w_1} = \frac{2}{r_1 \cdot \rho}$$

und

$$d\omega_1 = \frac{2}{r_1 \cdot \rho} \cdot dw.$$

Analog ergibt sich die Oberflächenänderung des zweiten Korns:

$$d\omega_2 = \frac{2}{r_2 \cdot \rho} dw$$

und die Oberflächenarbeit wird

$$\frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) dw.$$

Um den Kreisprozeß zu schließen, müssen wir die Menge dw wieder vom zweiten Korn zum ersten auf dem Wege der Lösung zurückbringen. Die dabei geleistete isothermische osmotische Arbeit ist

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} dw,$$

wo c_1 und c_2 die zu den Korngrößen r_1 und r_2 Löslichkeiten sind. Da der Kreisprozeß isotherm geführt worden ist, muß die Summe der geleisteten Arbeiten gleich Null sein. Es wird also

$$\frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + RT \ln \frac{c_2}{c_1} = 0$$

oder

$$\gamma = \frac{RT \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} \cdot \rho}{2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)} \dots \dots \dots (1)$$

Dieser Ausdruck wird positiv, wenn für $r_1 > r_2$ $c_1 < c_2$ wird. Mithin ergibt sich, daß kleine Körner eine größere Löslichkeit

besitzen als größere. FREUNDLICH¹ hat mit Hilfe der von HULETT gefundenen Daten nach der obigen Formel die Werte für γ berechnet. Es ergab sich für Gips $\gamma = 1100 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ und für BaSO_4 $\gamma = 4000 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$.

Diese Betrachtungen lassen sich natürlich ebenso wie für kugelförmige Körner auch für Kristalle durchführen. Für einen Würfel von der Kante a wird:

$$\begin{aligned} \omega &= 6 a^2 & w &= a^3 \cdot \rho \\ \frac{\partial \omega}{\partial a} &= 12 a & \frac{\partial w}{\partial a} &= 3 a^2 \cdot \rho \\ & \frac{\partial \omega}{\partial w} & &= \frac{4}{a \cdot \rho} \\ \gamma_w &= \frac{R T \ln \frac{C_2}{C_1} \cdot \rho}{4 \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right)} \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Für ein Oktaeder der gleichen Substanz von der Kante b ergibt sich

$$\begin{aligned} \omega &= 2 b^2 \sqrt{3} & w &= \frac{b^3}{3} \cdot \sqrt{2} \cdot \rho \\ \frac{\partial \omega}{\partial b} &= 4 b \sqrt{3} & \frac{\partial w}{\partial b} &= b^2 \cdot \rho \cdot \sqrt{2} \\ & \frac{\partial \omega}{\partial w} & &= \frac{2 \sqrt{6}}{b \cdot \rho} \\ \gamma_0 &= \frac{R T \ln \frac{C_2}{C_1} \cdot \rho}{2 \sqrt{6} \left(\frac{1}{b_2} - \frac{1}{b_1} \right)} \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

wo C_1 und C_2 die Löslichkeiten des Oktaeders bedeuten mögen.

Um die beiden Werte γ_w und γ_0 parallelisieren zu können, betrachte ich Würfel und Oktaeder von gleicher Oberfläche. Ich habe dann die Beziehung

$$6 a^2 = 2 b^2 \sqrt{3}$$

oder

$$b = a \sqrt[4]{3}$$

Führe ich diesen Wert in die Formel 3 ein, so wird

$$\gamma_0 = \frac{\sqrt[4]{3} \cdot R \cdot T \cdot \rho \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}}{2 \sqrt{6} \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right)} \dots \dots \dots (3a)$$

¹ FREUNDLICH, a. a. O. p. 147.

wo also a_2 und a_1 die Kantenlängen der den bei den betrachteten Oktaedern an Oberfläche gleichen 2 Würfel sind.

Um die Löslichkeiten von Würfel und Oktaeder vergleichen zu können, schreibe ich die Formeln 2 und 3a in der Form:

$$\ln c_2 = \ln c_1 + \frac{4 \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) \gamma_w}{R T \varrho} \dots \dots \dots (6)$$

$$\ln C_2 = \ln C_1 + \frac{2 \sqrt{6} \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) \gamma_0}{\sqrt{3} \cdot R T \varrho} \dots \dots \dots (7)$$

Nehme ich jetzt an, daß für irgend eine Korngröße a_1 (= Würfelkante) $C_1 = c_1$ wird, so kann ich die beiden Gleichungen voneinander subtrahieren und erhalte

$$\ln \frac{c_2}{C_2} = \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) \left(4 \gamma_w - \frac{2 \sqrt{6}}{\sqrt{3}} \cdot \gamma_0 \right) \frac{1}{R T \varrho} \dots \dots \dots (8)$$

In dieser Gleichung kann $C_2 = c_2$ nur werden, wenn die rechte Seite verschwindet, und das kann nur eintreten, wenn

$$4 \gamma_w - \frac{2 \sqrt{6}}{\sqrt{3}} \gamma_0 = 0$$

wird, d. h. wenn die Kapillarkonstanten folgender Proportion genügen:

$$\frac{\gamma_w}{\gamma_0} = \frac{\sqrt{6}}{2 \sqrt{3}}$$

Diese zahlenmäßige Beziehung zwischen den Oberflächenspannungen ist jedoch recht unwahrscheinlich, so daß wir annehmen können, daß die rechte Seite von Gleichung 8 einen von Null verschiedenen Wert annimmt. Das heißt aber, daß $\frac{c_2}{C_2}$ nicht gleich Eins wird. Wenn also die Löslichkeiten von Würfel und Oktaeder für eine bestimmte Korngröße gleich sind, so werden sie doch für andere Korngrößen verschieden sein. Theoretisch ist hiermit also die Möglichkeit einer verschiedenen Löslichkeit an verschiedenen Kristallflächen erwiesen. Denn gleiche Betrachtungen lassen sich auch für andere Kristallformen durchführen.

Es bleibt noch die Frage offen, für welche Korngröße die Löslichkeiten einander gleich sein werden. Betrachten wir in Gleichung 8 den Ausdruck

$$4\gamma_w - \frac{2\sqrt[4]{6}}{\sqrt[4]{3}}\gamma_0$$

als Konstante, so erkennt man, daß in dieser Gleichung $8 \ln \frac{c_2}{C_2}$ in gleicher Weise von $\left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1}\right)$ abhängig ist, wie $\ln \left(\frac{c_2}{c_1}\right)$ in Gleichung 1 von $\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$. Die erwähnten Versuche von OSTWALD und HULETT haben nun ergeben, daß der Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit sich nur im Bereiche sehr kleiner Kristalle bemerkbar macht. Dasselbe möchte ich für die Löslichkeitsunterschiede annehmen, zunächst auf Grund der Übereinstimmung der funktionellen Abhängigkeit in den beiden Gleichungen 1 und 8 und ferner aus der folgenden Überlegung. Der Ausdruck $\left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1}\right)$, wo a_1 die Korngröße gleicher Löslichkeit ist, erreicht ein Maximum für unendlich kleines a_2 gegenüber endlichem a_1 ; denn dann konvergiert er gegen den Wert ∞ . Ist dagegen a_2 unendlich groß bei endlichem a_1 , so konvergiert $\left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1}\right)$ gegen den endlichen Wert $-\frac{1}{a_1}$. Da es sich hier um molekulare Vorgänge handelt, wird die als unendlich groß zu bezeichnende Größe praktisch sehr bald erreicht sein. Haben also zwei Flächen bei endlicher Ausdehnung gleiche Löslichkeit, so entsteht bei abnehmender Ausdehnung dieser Flächen eine größere Löslichkeitsdifferenz derselben als bei zunehmender Ausdehnung. Da sich die Löslichkeiten verschiedenwertiger Flächen in verschiedenem Maße mit deren Ausdehnung ändern, werden für zwei gegebene Flächen zwei Ausdehnungen existieren können, bei denen ihre Löslichkeiten gleich werden. Da ein Gleichgewicht nur möglich ist, wenn die einen Kristall begrenzenden Flächen gleiche Löslichkeit haben, möchte ich annehmen, daß die Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Flächen einer Kombination nur bei sehr kleinen Kristallen merklich sein werden. Bei Flächen, die nicht nebeneinander auftreten, wie etwa Würfel und Oktaeder am Chlornatrium in reiner Lösung, ist natürlich ein Unterschied der Löslichkeit im ganzen Bereich der Flächengrößen möglich und wahrscheinlich.

Von O. LEHMANN¹ wurde gegen die Annahme der verschiedenen Löslichkeit der Einwand erhoben, daß dann ja ein hemi-

¹ O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 12. 404. 1887.

morpher Kristall sich an einem Ende auflösen könnte, während das andere Ende wächst; auf diese Weise könnte der Kristall, gegen eine Friktionsscheibe drückend, ständig Arbeit leisten, während die Temperatur auf der einen Seite sinkt, auf der andern Seite steigt, was mit den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie in Widerspruch steht. Dieser Einwand erledigt sich wohl auf die Weise, daß dieser dauernde Vorgang von gleichzeitigem Wachsen und Sich-Auflösen gar nicht eintritt. Vielmehr bilden sich an beiden Enden des hemimorphen Kristalls verschiedene Flächen von solcher relativen Größe aus, daß ihre Löslichkeiten sämtlich gleich sind.

Da sich die Löslichkeitsunterschiede wahrscheinlich nur bei sehr kleinen Kristallflächen bemerkbar machen werden, wird es auch sehr schwer sein, Löslichkeitsunterschiede experimentell nachzuweisen. Dahingehende Versuche wurden angestellt von G. A. HULETT¹ und von ST. TOLLOCZKO². HULETT fand, daß eine gesättigte Gipslösung selbst nach monatelangem Stehen stets die gleiche Leitfähigkeit zeigte, ganz gleichgültig, ob an den als Bodenkörper vorhandenen Kristallen die Flächen $\{010\}$ oder $\{110\}$ oder $\{111\}$ vorherrschten. Zu dem gleichen Ergebnis kam TOLLOCZKO, der in einer in bezug auf die Fläche $\{010\}$ gesättigten Lösung einen Gipskristall mit den Flächen $\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ längere Zeit langsam rührte, ohne daß sich Änderungen in den Dimensionen des Kristalls konstatieren ließen.

In neuester Zeit wurde der experimentelle Nachweis von Löslichkeitsunterschieden an Kristallflächen nach einem ganz andern Prinzip von A. RITZEL³ versucht, der von einer schon früher von KÖRBS⁴ geäußerten Erklärung der Variation der Kristalltracht des Chlornatriums ausgeht. Hiernach ist in reiner gesättigter Na Cl-Lösung das Oktaeder des Steinsalzes löslicher als der Würfel, so daß deshalb aus einer solchen Lösung Chlornatrium in Würfeln auskristallisiert. In einer harnstoffhaltigen Lösung, aus der bekanntlich Chlornatrium in Oktaedern kristallisiert, soll

¹ G. A. HULETT, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**. 49. 1905.

² ST. TOLLOCZKO, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau. Math.-naturw. Kl. 1910. A, 216.

³ RITZEL, Centralbl. f. Min. etc. 1900. 498. — Zeitschr. f. Krist. **49**. 152. 1911.

⁴ KÖRBS, Zeitschr. f. Krist. **43**. 451. 1907.

die Differenz der Löslichkeiten das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Geht man jedoch von dieser Voraussetzung aus, und bringt ein Kubooktaeder von Chlornatrium in eine in bezug auf die Würfelfläche gesättigte reine Lösung, so ist diese in bezug auf die Oktaederfläche untersättigt; es wird sich also von der Oktaederfläche NaCl ablösen, wodurch die Lösung in bezug auf die Würfelfläche übersättigt wird. Infolgedessen wird sich auf dieser Substanz abscheiden, wobei sich die Oktaederfläche vergrößern und die Würfelfläche verkleinern wird. Da das System also instabil ist, wird der Vorgang des Zurückweichens der Oktaederfläche und des Wachstums normal zu den Würfelflächen so lange fortschreiten, bis beim Gleichgewicht die Würfelfläche verschwunden und nur noch das Oktaeder allein vorhanden ist. Die Erfahrung lehrt aber umgekehrt, daß mit einer reinen Lösung der Würfel im Gleichgewicht ist. Will man also die Kristalltracht aus der verschiedenen Löslichkeit der Kristallflächen erklären, so kann man das nur, solange man die der RITZEL'schen durchaus entgegengesetzte Annahme macht, daß die stabilen Flächen die größere Löslichkeit besitzen. Diese Ansicht wurde schon 1907 von LE BLANC¹ vertreten. Abgesehen von dieser Voraussetzung gibt auch der experimentelle Teil der RITZEL'schen Arbeit zu Bedenken Anlaß. Wie wenig zuverlässig die Ergebnisse sind, zeigt ein Vergleich der von RITZEL gegebenen Tabellen 1 und 2². Während ich aus den in Tabelle 1 gegebenen Werten K_1 die Konstante der Gleichung für die Auflösungsgeschwindigkeit zu 0,58 bis 0,61 berechnete (was RITZEL nicht getan hat), ist in Tabelle 2 für die gleiche Zeit und Untersättigung $K = 0,84$ angegeben. Möglicherweise beruht diese Differenz auf der bei den Versuchen wohl nicht genügend eingeschränkten Verdunstung. Auch die durch RITZEL gegebene Erklärung des der Erwartung widersprechenden Verhaltens der Flächen $\{110\}$, $\{212\}$, $\{211\}$ etc. durch die überwiegende „Kristallisationskraft“ des Würfels³ scheint mir nicht einleuchtend. Wahrscheinlich sind derartige Erklärungen von Wachstumserscheinungen mittels Auflösungs-vorgängen, wie sie hier von RITZEL und früher von andern gegeben

¹ LE BLANC, Verh. deutscher Naturforscher und Ärzte. 79. Vers. 1907. II. 1, 65.

² RITZEL, Zeitschr. f. Krist. 49. 157 f. 1911.

³ RITZEL, a. a. O. p. 190.

wurden, überhaupt nicht zulässig. Auch hat der Schluß von Geschwindigkeitsvorgängen auf Gleichgewichtszustände prinzipiell etwas Mißliches, wie LE BLANC und SCHMANDT¹ ganz richtig betonen. Es werden zum experimentellen Nachweis der vermuteten Löslichkeitsdifferenzen verschiedener Kristallflächen wohl nur chemisch-analytische Methoden einwandfrei zum Ziele führen können.

D. Schluß. Die Auflösung der Kristalle.

Der Vorgang der Auflösung, der eintritt, wenn wir einen Kristall mit einer untersättigten Lösung in Berührung bringen, ist dem des Wachstums insofern analog, als sich auch hier um den Kristall eine Hülle gesättigter Lösung bilden wird, aus der die Substanz in die umgebende Lösung hinausdiffundiert. Der Vorgang der Auflösung ist ein solcher, der einem Gleichgewicht zustrebt, und von NOYES und WHITNEY² wurde nachgewiesen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit von einem festen Körper abgelöste Menge, proportional der Entfernung vom Gleichgewicht ist. Da ferner die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche sein wird, ergibt sich sofort die Gleichung

$$dx = k \cdot F \cdot (C - c) dt, \dots \dots \dots (1)$$

wo C die Löslichkeit, c die Konzentration zur Zeit t, x die in der Zeit t aufgelöste Menge, F die Oberfläche und k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Ist V das Volumen der Lösung, so wird

$$c = \frac{x}{V},$$

wenn wir annehmen, daß wir den Versuch mit einer reinen Lösung beginnen, daß also die Anfangskonzentration $c_0 = 0$ war. Dann wird die obige Gleichung:

$$dc = \frac{k \cdot F}{V} (C - c) dt \dots \dots \dots (2)$$

Integration ergibt:

$$\frac{k \cdot F}{V} \cdot t = \int_0^c \frac{dc}{C - c} = \ln \frac{C}{C - c} \dots \dots \dots (3)$$

¹ LE BLANC und SCHMANDT, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**. 637. 1911.

² NOYES und WHITNEY, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**. 689. 1897.

Bleibt das Volumen der Lösung während des Versuches konstant, und richtet man die Versuchsbedingungen so ein, daß auch die Oberfläche konstant bleibt, so wird

$$\frac{k \cdot F}{V} = k',$$

also gleich einer Konstanten, und Gleichung 3 wird zu

$$\frac{C - c}{C} = e^{-k' \cdot t}$$

$$c = C(1 - e^{-k' \cdot t}) \dots \dots \dots (4)$$

In dieser Form ist die nach ihren Entdeckern benannte NOYES-WHITNEY'sche Gleichung verschiedentlich experimentell bestätigt worden, so außer von diesen beiden von L. BRUNER und TOLLOCZKO¹, von ERICH BRUNNER², C. WAGNER³ und anderen. Allerdings wurden bei all diesen Versuchen ziemlich starke Untersättigungen angewandt. Wie wir später sehen werden, sind die Verhältnisse in der Nähe des Gleichgewichtszustandes komplizierter, so daß dort die NOYES-WHITNEY'sche Gleichung nicht mehr gültig ist.

Wenn wir annehmen, daß die vorhandene Menge Lösung derartig groß ist, daß die Konzentration durch die von dem Kristall abgelöste Menge nicht merklich beeinflußt wird, können wir Gleichung 1 folgendermaßen schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot F \cdot (C - c) = A, \dots \dots \dots (5)$$

worin A die in der Zeiteinheit aufgelöste Menge Substanz bedeutet und direkt als Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit verwandt werden kann. Da ich bei meinen Versuchen die Parallelverschiebung der Kristallflächen gemessen habe, kann ich setzen

$$A = v \cdot F \cdot \rho,$$

wo v die Verschiebung einer Kristallfläche von der konstanten Größe F in der Zeiteinheit und ρ das spez. Gew. ist. Es ergibt sich dann

$$v = \frac{k}{\rho} (C - c) \dots \dots \dots (6)$$

Die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Flächen eines Kristalles können nach Gleichung 6 durch

¹ BRUNER und TOLLOCZKO, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**. 283. 1900; Zeitschr. f. anorgan. Chem. **28**. 314. und **35**. 23. 1903; Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau. Math.-naturw. Kl. 1903. 555 und 1907. 672.

² E. BRUNNER, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**. 54. 1904.

³ C. WAGNER, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**. 401. 1910.

eine Variabilität von K oder von C entstehen. Die RITZEL'sche Annahme¹, daß K für alle Flächen denselben Wert hat, erscheint mir nicht berechtigt, wie folgende Rechnung ergibt. Ich fand am Steinsalz für die Auflösungsgeschwindigkeiten von Oktaeder und einem dem Würfel benachbarten Ikositetraeder bei 1 % Untersättigung das Verhältnis

$$\frac{v_{001}}{v_{111}} = 1,356$$

(Tabelle 27, p. 400). Bei der Annahme, k sei für alle Flächen konstant, wird

$$\frac{v_{001}}{v_{111}} = \frac{C_w - c}{C_0 - c} = 1,356,$$

wo ich als Löslichkeit für das Ikositetraeder die des Würfels einsetze, was auf das Resultat ohne Einfluß ist. Es wird

$$C_0 = \frac{C_w - c}{1,356} + c \dots \dots \dots (7)$$

Für C_w können wir den normalen Wert annehmen, da aus einer reinen Lösung stets Würfel auskristallisieren. Es ist also

$$C_w = 36,03 \text{ g NaCl auf } 100 \text{ g H}_2\text{O}^2$$

$$c = 0,99 \cdot C_w = 35,67 \text{ NaCl.}$$

Setzt man diese Werte ein, so ergibt sich für das Oktaeder

$$C_0 = 35,94 \text{ g,}$$

mithin ein Löslichkeitsunterschied von 0,25 %, ein Betrag, der sich noch recht gut mit den üblichen analytischen Methoden nachweisen ließe. So beträchtlich werden die Löslichkeitsunterschiede aber keineswegs sein, sodaß neben der möglichen Verschiedenheit von C auch eine solche von k vorhanden sein muß. Das ergibt sich auch daraus, daß ich bei konstantem k und dem oben berechneten Löslichkeitsunterschied bei 0,5 % Untersättigung als Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten

$$\frac{v_{001}}{v_{111}} = \frac{C_w - 35,85}{C_0 - 35,85} = \frac{0,18}{0,09} = 2,00$$

statt des von mir wirklich gefundenen $\frac{v_{001}}{v_{111}} = 1,63$ hätte erhalten müssen; bei der Versuchsreihe mit 0,25 % untersättigter Lösung hätte im Gegensatz zu meinen Ergebnissen überhaupt keine Auf-

¹ RITZEL, Zeitschr. f. Krist. **43**. 159. 1911.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 3. Aufl. 1905. p. 556.

lösung des Oktaeders eintreten können. Es muß also k für Oktaeder und Ikositetraeder verschieden sein. Bei 1 % Untersättigung betrüge der Unterschied der Werte von k , wenn C_0 und C_w nicht erheblich verschieden sind, 36 %! Der Unterschied würde jedoch noch größer, wenn man ihn berechnete aus den von RITZEL berechneten Löslichkeiten von Würfel und Oktaeder, sowie den von mir angewandten Konzentrationen und den von mir gefundenen Auflösungsgeschwindigkeiten. Gleichzeitig ersehen wir aus Obigem, daß, wenn wir k für Würfel und Oktaeder mit RITZEL als gleich annehmen, für den Würfel und nicht, wie RITZEL angibt, für das Oktaeder die größere Löslichkeit resultiert, nämlich $C_w = 36,03$ und $C_0 = 35,94$!

Wir müssen also, um nicht unmöglich große Löslichkeitsdifferenzen für verschiedene Flächen zu erhalten, für diese letzteren verschiedene Werte von k annehmen. Diese Größe k ist nach der Diffusionstheorie beeinflußt von der Diffusionsgeschwindigkeit in der den Kristall umgebenden Hülle gesättigter Lösung und von den Konvektionsbedingungen, d. h. sie ist abhängig von der Rührgeschwindigkeit. In bezug auf das letztere fanden L. BRUNER und TOLLOCZKO¹, daß diese Auflösungskonstante k eine lineare Funktion der Drehungsgeschwindigkeit des Rührers ist, während ERICH BRUNNER² fand, daß sie der Potenz $\frac{2}{3}$ der Rührgeschwindigkeit proportional sei, ein Unterschied, der wahrscheinlich auf der verschiedenen Versuchsanordnung beruht. L. BRUNER und TOLLOCZKO befestigten den zu lösenden Körper teils am Rührer, teils war er seitlich in die Gefäßwand eingelassen, während E. BRUNNER den Körper unterhalb des Rührers auf dem Boden des Gefäßes befestigte. Bei meinen Versuchen wurde die Rührgeschwindigkeit absichtlich möglichst konstant gehalten, so daß sich keine deutliche Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Umdrehungszahl des Rührers beobachten ließ.

In welcher Weise die Auflösungskonstante K mit der Diffusionskonstanten zusammenhängt, läßt sich durch Spezialisierung der von NERNST³ für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen aufgestellten Grundsätze herleiten, wie dieses von

¹ L. BRUNER und TOLLOCZKO, Anzeiger d. Ak. d. Wiss. Krakau. Math.-naturw. Kl. 1903. 555.

² E. BRUNNER, Zeitschr. f. phys. Chem. 47. 55. 1904.

³ NERNST, Zeitschr. f. phys. Chem. 47. 52. 1904.

E. BRUNNER¹ getan wurde. Dieser nimmt an, daß in der am Kristall adhärierenden Schicht ein linearer Abfall der Konzentrationen stattfindet, wie das durch die Linie A B in der nebenstehenden Fig. 8, die der BRUNNER'schen Arbeit entnommen ist, angedeutet wird. In der Figur sind auf der Ordinatenachse die Konzentrationen C und c eingetragen und auf der Abszisse die Dicke s der Adhäsionsschicht. In Wirklichkeit wird natürlich

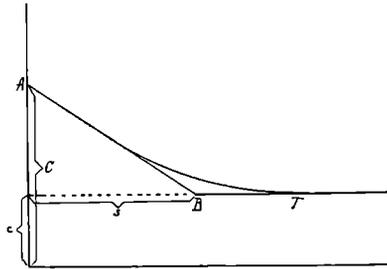


Fig. 8.

keine scharfe Grenze bestehen, sondern der Verlauf wird etwa durch die Kurve A T dargestellt; doch wird dadurch, daß wir die Tangente A B an dieser Kurve betrachten, den tatsächlichen Verhältnissen sehr angenähert Rechnung getragen. Unter dieser Annahme wird innerhalb der Adhäsionsschicht das Konzentrationsgefälle

$$\frac{dc}{ds} = \frac{C - c}{s} \dots \dots \dots (8)$$

Andererseits gilt für die Diffusion in der adhärirten Schicht die FICK'sche Diffusionsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = D \cdot F \cdot \frac{dc}{ds}, \dots \dots \dots (9)$$

wo x die schon aufgelöste Menge, D der Diffusionskoeffizient, F die Größe der Fläche ist. Aus diesen beiden Gleichungen 7 und 8 ergibt sich

$$dx = \frac{D \cdot F}{s} (C - c) dt.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit Gleichung 1 p. 420, so ergibt sich

¹ E. BRUNNER, a. a. O. p. 63.

$$\frac{D \cdot F}{s} (C - c) = k \cdot F \cdot (C - c)$$

oder

$$k = \frac{D}{s} \quad (10)$$

Nach dieser Relation ist es auch vollkommen verständlich, daß die Auflösungskonstante für verschiedene Kristallflächen verschiedene Werte annimmt; denn die Intensität der Adhäsionskräfte, also auch die Dicke s der Adhäsionsschicht, wechselt ja in Kristallen mit der Flächenart, wie durch MARC und WENK¹ durch Kristallisationsversuche von K_2SO_4 bei Gegenwart von Farbstoffen gezeigt worden ist.

Aus dem Verhalten der Dicke der Diffusionsschicht erklärt sich wahrscheinlich auch die Erscheinung, daß man bei der Auflösung fast stets gekrümmte Flächen erhält, da durch die Konvektion die Dicke jener Schicht längs einer Kristallfläche nicht konstant ist, sondern nach den Ecken und Kanten hin dünner wird.

Aus der Beziehung 10 und Gleichung 6 p. 421 ergibt sich für die Schichtdicke die Formel

$$s = \frac{D \cdot (C - c)}{\rho \cdot v \cdot 24} \dots \dots \dots (11)$$

wo D der Diffusionskoeffizient, ρ das spez. Gew. der festen Substanz, v die Verschiebungsgeschwindigkeit bei der Auflösung ist; der Faktor 24 ist im Nenner hinzuzufügen, weil die in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten auf Zentimeter und Tage bezogen sind, während v für eine Stunde berechnet ist. Die folgende Tabelle 40 gibt die aus den in Tabelle 29, p. 402, gegebenen Daten nach Formel 11 berechneten Werte für k und s für Würfel bzw. Icositetraeder und Oktaeder des Steinsalzes wieder. Tab. 41 gibt die Werte, die sich in analoger Weise aus den am $NaClO_3$ gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten berechnen. In diesen beiden Tabellen ist, um im absoluten Maßsystem zu bleiben, die Untersättigung $C - c$ in g pro cm^3 angegeben; k ist $\frac{v}{C - c} \cdot \rho$ und sollte bei strenger Gültigkeit der NOYES-WHITNEY'schen Gleichung konstant sein. Aus den untereinander wenig übereinstimmenden Werten von D für $NaCl$, die in LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen,

¹ MARC und WENK, Zeitschr. f. phys. Chem. 68. 104. 1909.

3. Aufl. 1905, p. 369, gegeben sind, wurde der von THOVERT bei 15° und einer Konzentration von 3,9 Mol pro Liter zu 1,02 bestimmte Wert angenommen, da diese Versuchsbedingungen den meinigen am nächsten kommen. Da für Na Cl O_3 in den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN kein Wert für die Größe D angegeben ist, wurde diese den aus Ionenbeweglichkeiten u und v nach der Formel¹

$$D = 0,04485 \frac{u \cdot v}{u + v} (1 + 0,0033 (t - 18))$$

berechnet. KOHLRAUSCH² bestimmte bei $t = 18^{\circ}$ für die Ionenbeweglichkeiten u_{18} bzw. v_{18} und deren Temperaturkoeffizienten α_{18} folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Na: } u_{18} &= 43,6 & \alpha_{18} &= 0,0244 \\ \text{ClO}_3: v_{18} &= 55,0 & \alpha_{18} &= 0,0215. \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich für Na Cl O_3 $D_{30} = 1,451$. Ganz korrekt ist dieses ja nicht, weil die Formel nur für hinreichend verdünnte Lösungen gilt; aber die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration scheint ja nur gering zu sein. Die Dichte ρ wurde für Na Cl nach RETGERS³ mit 2,167 und für Na Cl O_3 ebenfalls nach RETGERS⁴ mit 2,490 eingesetzt.

Tabelle 40. Na Cl.

Kristall No.	$C - c$ in $g \cdot cm^{-3}$	v_{111} in $cm \cdot h^{-1}$	v_{001} in $cm \cdot h^{-1}$	k_{111}	k_{001}	s_{111} in μ	s_{001} in μ
55	0,00115	0,00670	0,01090	12,62	20,26	33,7	20,7
42	0,00233	0,01705	0,02300	15,86	20,90	26,8	19,9
49	0,00467	0,04635	0,04655	21,51	21,11	19,8	19,7

Anmerkung: Die Ergebnisse der bei 0,25 % Untersättigung angestellten Versuchsreihe wurden zur Berechnung nicht mit herangezogen, weil bei dieser geringen Untersättigung eine hinreichend genaue Bestimmung von $C - c$ nicht möglich ist.

¹ NERNST, Theoretische Chemie. 6. Aufl. p. 375.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 3. Aufl. 1905. p. 763.

³ RETGERS, Ann. École polyt. Delft. 5. 177. 1890.

⁴ RETGERS, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 440. 1890.

Tabelle 41. NaClO_3 .

Kristall No.	$C - c$ in g. cm^{-3}	v_{001} in cm. h^{-1}	k_{001}	s_{001} in μ
3	0,00180	0,0116	16,05	37,6
4 + 10	0,00362	0,0249	17,13	35,3
14 + 15	0,00733	0,0505	17,16	35,2

Die in den Tabellen gegebenen Werte für die Dicke s der adhärierenden Schicht gesättigter Lösung stimmen in der Größenordnung mit den in der Literatur gegebenen Werten überein. Nach L. BRUNER und TOLLOCZKO¹ war diese Größe je nach den Konvektionsbedingungen in den Grenzen zwischen 5μ bis über 100μ begriffen, und aus den Versuchen von E. BRUNNER² berechnet sich die Dicke s bei der Rührgeschwindigkeit 150 zwischen 18 und 52μ .

Die Größen k und s zeigen ein ganz eigenartiges Verhalten, insofern als mit zunehmender Untersättigung k_{111} sehr schnell, k_{001} hingegen sehr langsam ansteigt, bis sie bei 2%iger Untersättigung annähernd gleich geworden sind. Da wie oben p. 422 f. nachgewiesen wurde, auch bei Annahme geringer Löslichkeitsunterschiede verschiedener Flächen k für verschiedene Flächen nicht konstant wird, müssen noch andere Einflüsse die Gültigkeit der NOYES-WHITNEY'schen Gleichung beeinträchtigen. Tabelle 39 zeigt, daß k nicht nur für verschiedene Kristallflächen verschieden ist, sondern sogar für eine und dieselbe Fläche (111) mit der Untersättigung variiert. Es soll aber sein $k = \frac{D}{s}$. Da eine mögliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Untersättigung auf alle Flächen von gleichem Einfluß sein müßte, könnte nur die Annahme einer variablen Dicke s der Diffusionsschicht das abweichende Verhalten verschiedener Kristallflächen erklären.

Da L. BRUNER und TOLLOCZKO³ weder Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit von verschiedenen Kristallflächen des Steinsalzes noch Abweichungen von der NOYES-WHITNEY'schen

¹ L. BRUNER und TOLLOCZKO, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau. Math.-naturw. Kl. 1903. p. 594.

² E. BRUNNER, Zeitschr. f. phys. Chem. 47. 100. 1904.

³ L. BRUNER und TOLLOCZKO, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau. Math.-naturw. Kl. 1907. p. 652.

Gleichung nachweisen konnten, ist anzunehmen, daß die NOYES-WHITNEY'sche Gleichung zwar in größerer Entfernung vom Sättigungspunkte — L. BRUNER und TOLLOCZKO arbeiteten mit Untersättigungen von 6 % bis 100 % — gültig ist, daß sich aber in der Nähe des Sättigungspunktes Einflüsse geltend machen, die bei stärkerer Verdünnung von untergeordneter Bedeutung sind. Diese Einflüsse können außer in Löslichkeitsunterschieden in der erhöhten Zähigkeit der Lösung und in den veränderten Adsorptionsbedingungen zu suchen sein. In der Nähe des Sättigungspunktes wird der Vorgang wahrscheinlich komplizierter sein, als die NOYES-WHITNEY'sche Gleichung ihn darstellt. Doch kann eine genaue Formulierung dieses Vorganges erst vorgenommen werden, wenn jeder einzelne der oben erwähnten Faktoren für sich genauer untersucht worden ist. Besonders darf man vorläufig aus der wechselnden Auflösungs geschwindigkeit nicht mit Sicherheit auf eine abweichende Löslichkeit verschiedener Kristallflächen schließen, geschweige denn diese aus der nicht streng gültigen NOYES-WHITNEY'schen Formel berechnen. Erst wenn wir durch Messung von Löslichkeiten oder von Oberflächenspannungen ungleichwertiger Kristallflächen Genaueres über die vektorielle Löslichkeitsänderung in Kristallen aussagen können, dürfen wir hieraus Schlüsse auf den Vorgang der Auflösung in der Nähe des Sättigungspunktes ziehen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im mineralogischen Institut der Universität Kiel. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. A. JOHNSEN, fühle ich mich für die Anregung und ständige wohlwollende Unterstützung bei ihrer Ausführung zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, WALTER POPPE, als Sohn des Prokuristen MAXIMILIAN POPPE am 27. August 1888 zu Hamburg. Ich bin evangelischer Konfession und hamburgischer Staatsangehörigkeit. Ich besuchte von Ostern 1895 an die Oberrealschule vor dem Holstentore zu Hamburg, die ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte dann bis Ostern 1909 in Greifswald, darauf in Heidelberg und von Herbst 1909 an in Kiel Mathematik und Naturwissenschaften. Meine akademischen Lehrer waren: in Greifswald: AUWERS, HERWEG, HOLTZ, JAEKEL, MIE, MILCH, REHMKE, ROTH, SCHREBER, STRECKER, THOMÉ; in Heidelberg: BECKER, LENARD, KOEHLER, KÖNIGSBERGER, TISCHLER; in Kiel: BILTZ, DEHN, DIETERICI, HARRIES, HEFFTER, JOHNSEN, LANDSBERG, MARTIUS, MUMM, POCHHAMMER, WEBER, WÜST. Im Januar 1913 bestand ich in Kiel das Oberlehrer-Staatsexamen für die Fächer Chemie nebst Mineralogie, Physik und Mathematik und bin seit Ostern 1913 Lehramtskandidat im hamburgischen Schuldienste.
