



Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt.

Bericht vom 30. Sept. 1878.

Inhalt. Eingesendete Mittheilungen. C. v. Hauer, Krystallogenetische Beobachtungen. Dr. E. Tietze, Das Petroleum-Vorkommen von Dragomir in der Marmaros. — Reise-Bericht. O. Lenz. Reisebericht aus Ostgalizien. — Literatur-Notiz. C. Doelter.

NB. Die Autoren sind für den Inhalt ihrer Mittheilungen verantwortlich.

Eingesendete Mittheilungen.

Carl von Hauer. Krystallogenetische Beobachtungen.

VIII.

Krystallisations-Verhältnisse des Bittersalzes. — Eine der mächtigsten und wunderbarsten Veränderungen in dem Krystallisations-Vermögen einer Substanz, welche durch das gleichzeitige Vorhandensein einer anderen heterogenen, in ihrer Lösung hervor gebracht wird, zeigt sich, wenn man einer Lösung von Bittersalz ein wenig einer solchen von Borax beimengt. Diese, im Nachstehenden näher geschilderten Einwirkungen machen sich mit gesetzmässiger Constanz bemerkbar, wie ich mich durch vielfältig wiederholte Versuche überzeugt habe.

Die Darstellung eines Bittersalzkryсталles mit gut ausgebildeten Endflächen aus der reinen Lösung dieser Verbindung gelingt nur bei einer sehr mässigen Grösse desselben. Eine halbwegs deutliche Ausbildung in dieser Beziehung ist eigentlich nur an Krystallen zu beobachten, welche einem „ersten Anschusse“ entstammen, die sich demnach als isolirte Individuen beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung oder beim freiwilligen Verdunsten einer nicht ganz gesättigten Lösung gebildet hatten und in beiden Fällen unberührt belassen wurden, bis nicht eine Incrustation durch andere, neu sich bildende Stammkerne stattfand.

In solcher Art entstandene Krystalle zeigen öfter an dem der Flüssigkeits-Oberfläche zugekehrten Theile eine correcte Ausbildung, namentlich wenn der Krystallisations-Process auf die zweitgenannte Art eingeleitet worden war. Versucht man aber die Krystalle nun, sei es durch öfteres Umwenden oder durch suspendirtes Wachsen lassen zur Entwicklung ringsum zu bringen, so gelingt dies unter gar keinen Umständen. Die Krystalle werden in dem Masse an ihren Enden unvollkommener, als sie an Volum zunehmen, und nur die Prismenflächen erhalten sich regelrecht. An Stelle der Zuspitzungsflächen der rhombischen Prismen bilden sich Hohlräume, einspringende Winkel, einzelne Zacken, die ungleich in ihrer Ausdehnung fortschreiten, so dass der Typus eines einheitlichen Krystallindividuums daran gänzlich verloren geht. Dieses Resultat tritt ganz unfehlbar ein, welche Vorsicht man auch immer gebraucht, um die Volumsvergrößerung langsam und ungestört vor sich gehen zu lassen. Im Vergleich mit dem Verhalten anderer krystallisirbarer Körper gibt sich sonach in unzweideutigster Weise zu erkennen, dass das Bittersalz in die Classe der mit wenig intensivem Krystallisations-Vermögen begabten Verbindungen gehöre.

Alle diese Verhältnisse ändern sich nun in wahrhaft überraschender Weise, wenn die Lösung von Magniumsulphat mit ein wenig Boraxlösung versetzt wurde. Die Einwirkung dieser Beimengung ist eine so mächtige auf das Bittersalz, dass dieses nunmehr in seiner Krystallisations-Fähigkeit den diametralen Gegensatz dessen zeigt, wie wenn aus seiner reinen Lösung krystallisirend. Vergleicht man die Krystalle, die je aus reiner und boraxhaltiger Lösung entstehen, so ist kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden ausser jener zu erkennen, welche sich aus den Winkelwerths-Bestimmungen ergibt, so sehr differiren sie in den meisten der übrigen physikalischen Eigenschaften. Die aus boraxhaltiger Lösung entstandenen Krystalle kennzeichnen sich zunächst durch ihren gänzlich verschiedenen Habitus. Sie bilden sehr kurze und dicke Prismen, während die aus reiner Lösung entstehenden stets langgestreckt, und daher schon bei kleinstem Volum nadelförmig sind. Bei gleicher Länge der Prismen besitzen in Folge dessen die aus boraxhaltiger Lösung entstandenen Krystalle zumeist das Zwanzig- und Dreissigfache im Gewicht, wie die aus reiner Lösung abgesetzten. Erstere sind ausserdem auffällig durchsichtiger, härter und wohl auch dichter. Der markanteste Unterschied zeigt sich aber in der gesamten krystallinischen Ausbildung. Erstere Krystalle bilden den Typus dessen, was man unter Schönheit in der räumlichen Begrenzung durch Krystallflächen versteht, im Gegensatz zu den an ihren Enden stets verstümmelten Prismen, als welche sich grössere Bittersalzkrystalle, wenn aus reiner Lösung entstanden, ohne Ausnahme erweisen. Ich habe solche Krystalle zu einer Grösse von einigen Zollen im Durchmesser heranwachsen lassen, und sie conservirt ihre schöne Flächenbegrenzung ohne einen Defekt zu zeigen. Ja, jeder absichtlich noch so verstümmelte Krystall ergänzt sich, in die boraxhaltige Lösung gebracht, in kürzester Zeit, und adoptirt hiebei Flächen, die er früher nicht besass oder bringt andere zu bedeutendem Vorherrschen, wenn beides

die geringste Stoffaufnahme zur raschen Ergänzung des Krystalles involvirt.

In gleicher Weise ergänzt sich jeder noch so mangelhaft ausgebildete Krystall, welcher aus einer Lösung von Bittersalz entstand, in die boraxhältige gebracht, in sehr kurzer Zeit. Hierbei gewährte ich 2 Phänomene, welche für jeden Krystallogenetiker, wenn je überhaupt einmal beobachtet, zu den allerseltensten gehören, die sich bei Verfolgung der Vorgänge während des Aufbaues von Krystallen bemerken lassen. Es zeigte sich nämlich, dass an aus reiner Lösung entstandenen Bittersalzkrystallen, welche mit ihre ganze Masse durchsetzenden Sprüngen behaftet waren, wenn, in die boraxhaltige Lösung gebracht, beim Weiterwachsen sich die Sprünge nicht fortsetzten. Man bemerkt überhaupt an solchen Krystallen eine deutliche Abgrenzung der neu entstandenen Hülle gegen den Kern, vermöge der höheren Durchsichtigkeit und Gleichförmigkeit in der Aggregation der Materie.

Die zweite Erscheinung, welche für die ausserordentlich gesteigerte Krystallisationsfähigkeit des Bittersalzes vermöge der gedachten Einwirkung Zeugnis gibt, bestand in folgendem Resultate: Krystalle von Bittersalz aus gewöhnlicher Lösung entstanden, mit tief einspringenden Winkeln an ihren Enden, so dass sie nur mehr ein Conglomerat von durch juxtaposition an einander gereihten Individuen bildeten, wurden ausnahmslos in der boraxhältigen Lösung mit einer krystallischen Hülle umgeben, welche sofort alle einspringenden Winkel zum Verschwinden brachte und den eingelegten Kern zu einem prachtvoll ausgebildeten Krystall-Individuum umwandelte.

Ich habe in der vorhergehenden Nummer dieser Mittheilungen Erwähnung gemacht von Bittersalz-Krystallen, die in einer Fabrik zu Stassfurth bei der Verarbeitung der Abraumsalze erhalten werden und sich durch besondere Schönheit auszeichnen, so dass etwas dem ähnliches im Laboratorium nie zu erhalten ist. Ich vermuthete, wie sich nunmehr zeigte, fälschlich, das grosse Quantum der Laugen, welches zur Krystallisation gebracht wird, möchte von begünstigendem Einfluss sein auf die Krystallentwicklung.

Wohl macht sich dieser Umstand geltend auf die Grösse der Krystalle, die sie innerhalb einer gewissen Zeit erreichen, keineswegs aber im gegebenen Falle auf die Correctheit ihrer Ausbildung, die, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch das Vorhandensein von borsaurem Natron in den Abraumsalzen bedingt sein möchte. Thatsächlich haben die gedachten Krystalle vollkommen denselben originellen Habitus und alle sonstigen Eigenschaften wie die aus boraxhältiger Lösung entstandenen Bittersalzkrystalle.

Da die aus der Fabrikation herrührenden Krystalle, wie natürlich nur an dem nicht aufsitzenden Ende Ausbildung zeigten, so versuchte ich dieselben durch weiteres Wachsenlassen unter öfterem Anwenden zur völligen Ausbildung zu bringen. Es zeigte sich hierbei, dass sie in einer Lösung von reinem Bittersalz wohl an Volum zunahmen, aber zu ganz unförmlichen Massen sich gestalteten, indem die fehlenden Endausbildungsflächen nicht nur sich nicht ergänzten, sondern auch das vorhandene, gut ausgebildete Ende durch nicht

orientirt sich ansetzende Masse verstümmelt wurde. In die borax-hältige Lösung gebracht, fand die Ergänzung in schönster Ausbildung sofort statt. Genau dasselbe Resultat ergab sich bei Versuchen mit Krystallen, welche schon vom Beginne an aus boraxhaltiger Lösung entstanden waren. Kurz, alle Versuche zeigten, dass Bittersalz-Krystalle, die aus reiner Lösung entstanden waren, in der borax-hältigen Lösung fortwachsen, unter ausnahmsloser schönster Ausbildung, dass aber das Umgekehrte nicht stattfindet. Die Anomalie dieser Verhältnisse erscheint noch um so auffälliger durch die Thatsache, dass in oft wiederholten Versuchen sich das Resultat ergab, dass in Beziehung der schönen Ausbildung der Flächen am hervorragendsten Krystalle erschienen, die aus reiner Lösung entstanden, zu beliebiger Grösse herangezogen, und dann in boraxhaltiger Lösung so lange fortwachsen gelassen wurden, bis die Hülle des neuen Anschusses alle ihre Defecte, namentlich in den Endausbildungen, zum Verschwinden gebracht hatte.

Die Ergebnisse dieser gesammten Versuche wurden absichtlich etwas detaillirter erörtert, weil sie einen Beleg für alles, was ich in früheren Mittheilungen über Unterschiede in der Intensität der Krystallisationsfähigkeit gesagt habe, in prägnantester Weise geben. Und um so interessanter ist diese Differenz, weil sie hier an ein und derselben Substanz beobachtet werden kann.

Alle die hier erwähnten Krystallisations-Erscheinungen wiederholen sich, wenn man Bittersalz, mit chromsaurer Magnesia gemengt, zur Krystallisation bringt. Das reine Gemenge für sich krystallisirt schlecht, so wie die Krystalle etwas grösser werden, ausgezeichnet schön aber, und mit gleichem Habitus wie das Bittersalz, aus mit wenig Borax gemengter Lösung.

Die Versuche ergaben, dass in beiden Fällen den Lösungen nur wenig Borax zugefügt werden dürfe, so dass letzterer nicht zum Auskrystallisiren kommt. Den Abgang der durch Verdunstung des Lösungsmittels auskrystallisirenden Bittersalzmasse kann man successive durch Zusatz gesättigter Lösungen von reiner schwefelsaurer Magnesia ersetzen, wonach das geringe Quantum von Borax fort in Lösung bleibt und continuirlich seine Wirkung übt, welche Anzahl von Krystallen man auch immer entstehen lässt.

Bei der ausserordentlichen Verschiedenheit, die sich im Krystallisationsprocesse selbst und dem Resultate desselben zeigt, je nachdem in reiner oder boraxhaltiger Lösung derselbe vor sich geht, wäre es nahe gelegen, zu vermuthen, aus beiden Lösungen möchten in ihrer chemischen Zusammensetzung verschiedene krystallische Produkte entstehen. Allein die eben früher beschriebene continuirliche Einwirkung einer und derselben Menge von Borax, und der Umstand, dass aus reiner Bittersalzlösung entstandene Krystalle in der boraxhaltigen Lösung fortwachsen, schliessen die Möglichkeit oder mindestens die Wahrscheinlichkeit aus, dass sich eine chemische Verbindung des Bittersalzes mit Borax bilde, welche isomorph mit ersterem sein müsste. Der direkte Versuch zeigte, dass sich in den betreffenden Krystallen Spuren von borsauerm Natron nachweisen

lassen, wohl herrührend von einem mechanischen Einschluss kleiner Partikel desselben.

Einen ähnlichen, aber doch bei Weitem nicht so intensiven Einfluss, wie Borax, übt schwefelsaures Natron auf die Krystallisation des Bittersalzes aus. Es wäre danach wohl auch möglich, dass das in den Stassfurter Abraumsalzen enthaltene Glaubersalz die Bedingung für die Bildung der erwähnten schönen Bittersalzkry-
stalle ist.

Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt in beliebigen Mengungsverhältnissen mit dem isomorphen Nickelvitriol. Ebenso auch in wechselndem Mengungsverhältniss mit Cobaltvitriol, in der Form des ersteren, wiewohl dieser mit schwefelsaurer Magnesia nicht isomorph ist.

Die vier isomorphen Verbindungen Magnium-Nickelsulphat, Magnium-Cobaltsulphat, Magniumsulphat-Chromat und Magniumsulphat kann man nun beliebig übereinander wachsen lassen — eine Krystallsuite von ganz ausgezeichneter Schönheit. Um schliesslich diese Krystalle ringsum von schönen Flächen begrenzt zu erhalten, lässt man die äusserste Hülle in boraxhaltiger Lösung von Bittersalz sich bilden. Auch ist zu beobachten, dass die nickel- und cobalthältigen Krystalle nicht in unmittelbare Berührung mit der Lösung von schwefel-chromsaurer Magnesia gebracht werden dürfen, sondern dass man sie erst mit einer Hülle von schwefelsaurer Magnesia muss sich überkrystallisiren lassen, widrigenfalls Bildungen von ein wenig chromsaurem Nickel- oder Cobaltoxyd entstehen, welche die Krystalle verunreinigen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass alle diese Krystalle, wenn man sie hinlänglich lange in den boraxhaltigen Lösungen von schwefelsaurer oder schwefel-chromsaurer Magnesia-Lösung sich vergrössern lässt, successive den früher beschriebenen eigenthümlichen Habitus der Form annehmen, indem ungleich weit mehr Krystallmasse zur Verdickung der Prismen, wie zu ihrer Verlängerung sich aggregirt.

Unmittelbar nach dem ersten Anschusse von Bittersalzkry-
stallen aus boraxhaltiger Lösung ist diese typische Form oft eine derart prononcirte, dass die Prismenflächen fast ganz fehlen, wodurch sie für das Auge kaum als Bittersalzkry-
stalle erkenntlich werden.

Die schönsten, best ausgebildeten Krystalle von schwefel-chromsaurer Magnesia entstehen ebenfalls, wenn man diese Verbindung erst aus reiner Lösung anschiesst, zu beliebiger Grösse wachsen, und dann in boraxhaltiger Lösung sich ergänzen lässt. Die aus der reinen Lösung entstandenen Krystalle zeigen nämlich in dem Masse, als sie an Volum zunehmen, genau dieselben verstümmelten Endausbildungen, wie Bittersalzkry-
stalle.

Derivate des Eisenoxydul-Magnesia-sulphates. — Die schwefelsauren Salze von Eisenoxydul und Magnesia krystallisiren in wechselnden quantitativen Mengungs-Verhältnissen und erscheinen, wie bekannt, in der Form des Eisenvitriols. Die Gestalt aller dieser Krystalle erweist sich aber als eine an Flächen ärmere, wie die des Eisenvitriols. Unter Beibehaltung derselben Form kry-

stallisirt nun diese Doppelverbindung und zwar in sehr variablen relativen Mengen mit Zink-, Nickel-, Cobalt-, Kupfer-, Mangan-Vitriol und mit Mischungen dieser Vitriole. Als Resultat dieser möglichen mannigfaltigen Mischungen ergibt sich eine Serie von Krystallisations-Produkten, die eine ganz wunderbare Variation in der Farbe repräsentiren, und auch der Flächenreichthum der resultirenden Krystalle aus den verschiedenen Mischungen zeigt sich als ein wechsellvoller. Doch fand ich unter Hunderten solcher Krystalle keinen einzigen, der nicht eine einfachere Form, wie der Eisenvitriol, gezeigt hätte. Lässt man Krystalle des letzteren in der Lösung eines der genannten Vitriolgemenge fortwachsen, so verschwinden sofort einige seiner Flächen.

Versetzt man die gesättigten Lösungen dieser verschiedenen Mischlingsprodukte mit so viel Zinkvitriol oder schwefelsaurer Magnesia, als sie noch etwa aufzunehmen vermögen, so resultiren lauter Lösungen; welche für Krystalle jeder der Combinations-Mischungen gesättigt erscheinen. Man kann daher in beliebiger Reihenfolge die sämtlichen Gemenge von Eisenoxydul-Magnesiumsulphat mit den Vitriolen übereinander wachsen lassen. Die Krystalle erscheinen bei richtiger Behandlung während ihres Wachstums gut durchsichtig, und es ist somit die Möglichkeit gegeben, Krystalle zu erhalten, die im durchfallenden Lichte einen in ihrer Art einzigen Farbenreichthum zeigen.

Vermöge des geringen Unterschiedes in den Löslichkeits-Verhältnissen, welche die Gemische von Eisenoxydul-Magnesiumsulphat mit den Vitriolen haben, und der, wie erwähnt, durch Zusatz von ein wenig Magnesiumsulphat oder Zinkvitriol ausgeglichen werden kann, ergeben sich die möglichen Farben-Variationen in einem weit größeren Umfange wie bei Mischungen der isomorphen Doppelsulphate der Magnesiumgruppe, deren Löslichkeit eine erheblich verschiedene ist. Aus Mischungen von Kupfervitriol mit Eisen-, Zink-, Cobalt- und Nickelvitriol zu ungefähr gleichen Theilen entstehen anfänglich stets trikline Krystalle¹⁾, genauer bezeichnet Kupfervitriol-Krystalle, die nur sehr wenig von der zweiten Substanz enthalten. Später resultiren durchwegs aus allen diesen Mischungen Krystalle von der Form des Eisenvitriols.

Ich muss hierbei eine frühere Angabe corrigiren, die sich in der Nummer VI. dieser Mittheilungen „über den Flächenreichthum der Krystalle“ eingeschlichen hat. Es heisst daselbst, dass die Mischungen von Kupfervitriol mit den eben früher angeführten Vitriolen in der einfachsten Form des ersteren auftreten, was nicht richtig ist, das Thatsächliche ist, wie es hier angegeben wurde.

Diese Krystalle sind allerdings in ihrer Form gewöhnlich noch einfacher als jene aus den Gemengen von Eisenoxydul- und Magnesiumsulphat, so zwar, dass die Bestimmung des Krystallsystems, welchem sie angehören, auf krystallographischem Wege nicht mit Sicherheit zu ermitteln schien. In der That hat Dr. Brzezina in Folge

¹⁾ Wie dies schon Rammelsberg nachgewiesen hat.

von Messungen, die er an mehreren solchen, von mir dargestellten Krystallen ausführte, der Ansicht sich zugeneigt, dass sie triklin seien.¹⁾

Alle Zweifel sind aber in dieser Richtung durch das Verhalten der fraglichen Krystalle in Lösungen von Eisenoxydul-Magnesiumsulphat beseitigt, welches ich beobachtete. Die Krystalle wachsen darin fort und sind somit isomorph mit letzterem und mit Eisenvitriol.

Lösungen von schwefelsaurem Manganoxydul im Gemische mit den Sulphaten von Magnesia, Cobalt, Nickel und Zink liefern, wenn ersteres vorwaltet, ebenfalls Krystalle in der Eisenvitriolform. Sie erscheinen meistens tafelförmig und unterscheiden sich daher in ihrem Habitus auffällig von den Krystallen der anderen, früher erwähnten Vitriolgemische. Insbesondere gilt dies von den Krystallen, die aus den Sulphaten von Mangan und Magnesia bestehen.

Ich habe, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach mannigfaltig wechselnden Krystalle, welche aus den Mischungen der Vitriole resultiren, in drei Gruppen gesondert. Wiewohl sämtliche Glieder der Gruppen isomorph sind und über einander, wie auch in wechselnden quantitativen Verhältnissen gemischt krystallisiren können, so ist die Sondernung doch insoferne berechtigt, als sich je die Glieder der einen Gruppe durch einen eigenthümlichen, ihnen gemeinsamen Habitus der Form von den Gliedern der anderen Gruppen unterscheiden, wie dies am betreffenden Orte angedeutet wurde. Dass diese Krystallformen aber bis zu einer gewissen Grenze nicht bloß Gebilde zufällig auftretender Krystallverzerrungen sind, geht zur Evidenz aus dem Umstande hervor, dass wenn man den Krystall der einen Gruppe in der Lösung der Krystalle einer anderen Gruppe fortwachsen lässt, er successive den typischen Habitus der letzteren annimmt. Aehnliches habe ich schon früher für andere isomorphe Gruppen nachgewiesen, und damit findet der Satz: dass der Habitus der Form und gewisse Abweichungen von der Symmetrie der ideal construirten Gestalt durchaus nicht immer etwas Zufälliges seien, eine neue, in zahlreichen Fällen sich wiederholende Bestätigung.

Lässt man Mischlingskrystalle aus je zwei Gliedern der drei Gruppen entstehen, so zeigen sie resultirende Mittelformen der zwei Typen in manchen Fällen, in anderen Fällen aber erweist sich die Form der einen Gruppe als dominirend. Dies letztere ist aber keineswegs immer von dem relativ quantitativen Mischungs-Verhältniss abhängig.

Die sämtlichen Verbindungen, welche aus den Mischungen der Vitriole hervorgehen, erweisen sich als mit hoch entwickeltem Krystallisations-Vermögen begabt. Die Krystalle zeigen bei sehr bedeutender Grösse noch eine selten schöne, makellose Ausbildung, und klare Durchsichtigkeit. Sie sind endlich durchweg luftbeständiger und weniger oxydationsfähig (die eisenhaltigen) als der Eisenvitriol.

¹⁾ Meine krystallogenetischen Notizen in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften.