

Eingesendete Mittheilungen.

Carl von Hauer. Krystallogenetische Beobachtungen.¹⁾

X.

Krystalle aus Lösungen gemischter isomorpher Verbindungen. Bei übersichtlicher Betrachtung solcher Krystallisationen ergibt sich, dass in Beziehung auf ihre Entstehungsart zwei Serien von krystallisirten Mischlingsproducten zu unterscheiden sind.

Die gemischte Lösung kann nämlich erstens aus Verbindungen bestehen, die schon in isolirtem Zustande eine ähnliche chemische Constitution und Krystallgestalt haben, also schon a priori als isomorph erscheinen.

Dass derlei isomorphe Verbindungen häufig in relativ sehr variablen Mengenverhältnissen mit einander krystallisiren können, ist bekannt. Doch sind in dieser Richtung in manchen Fällen, wie ich bereits mehrfach angedeutet habe, durch die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der das Gemenge componirenden Salze enge Grenzen gegeben. Krystalle, welche aus der Lösung von zwei isomorphen Verbindungen sich absetzen und längere Zeit darin der Vergrößerung überlassen werden, sind, wenn die einzelnen Salze eine erhebliche Verschiedenheit bezüglich der Löslichkeit zeigen, in ihrer Masse daher nicht gleichförmig zusammengesetzt. Der Kern der Krystalle enthält vorwiegend das schwerer lösliche der beiden Salze, die Hülle dagegen im Ueberschusse das leichter lösliche Salz. Der Vorgang ist in sehr auffälliger Weise zu beobachten, wenn man die Lösungen von zwei isomorphen Verbindungen mengt, deren schwerer lösliches gefärbt ist. Man erhält dann Krystalle, deren Inneres intensiv die betreffende Farbe zeigt, während die äusseren Schichten successive fast farblos werden. Die sogenannten gepaarten Doppelsalze der Magniumgruppe von Vohl²⁾ können daher, in ihrer angeblichen Zusammensetzung zu gleichen Molekülen, nur theilweise sich bilden, so weit es nämlich bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse möglich ist.

Ein selbstverständlicher Ausnahmefall, in welchem isomorphe Verbindungen im Gemische nicht zur Krystallisation gebracht werden können, tritt ein, wenn die zu mischenden Lösungen der Salze vermöge ihrer qualitativen Zusammensetzung im Contacte eine chemische Reaction auf einander ausüben.

Die specifische Krystallgestalt der einzelnen Salze, welche zu einer isomorphen Gruppe gehören, ist, wie bekannt, oft sehr verschieden. Vergleicht man nun damit die Formen, welche bei der Krystallisation in ihrer Mischung entstehen, so ergibt sich, dass entweder eines der componirenden Salze gewissermassen dominirend wirkt, indem das Gemische die specielle Form dieses einen annimmt, oder es entsteht eine Gestalt, welche mit keiner von denen der beiden isolirt krystallisirten Salze gleich ist. Dass in diesem letzteren Falle meistens einfachere, flächenärmere Formen, als sie die einzelnen

¹⁾ Die letzte dieser Mittheilungen (Nr. 2 dieser Verhandlungen von 1880) ist irrtümlich mit X statt IX bezeichnet.

²⁾ Jahresber. der Chem. 1855. S. 310.

Salze repräsentiren, entstehen, ist von Anderen und mir für viele concrete Fälle nachgewiesen worden. Die Mischlingsproducte der Krystallisation isomorpher Verbindungen zeigen daher nicht immer nur Wiederholungen von schon bekannten Formen ihrer Componenten, sondern auch Varianten von denselben, die, abgesehen von gewissen Verzerrungen, welche aus zufälligen Umständen entstehen, constant auftreten. Gleichwie bei anderen Krystallen zeigen sich aber auch bei solchen Mischlingsproducten häufig stark hervortretende Unsymmetrien, die vermöge ihrer stetigen Wiederholung eben als eine charakteristische Krystallform gegenüber den Gestalten der sie zusammensetzenden Salze erscheinen.

Der bestimmende Einfluss für die Formentwicklung gemischter isomorpher Salze ist öfter die relative Menge des einen im Gemische vorhandenen Salzes, so dass nach dem quantitativen Vorherrschen des einen oder anderen Salzes das Gemenge eine diesem entsprechende mehr ähnliche oder gleiche Form zeigt.

Da aber vermöge der Löslichkeitsverhältnisse es nicht immer möglich ist, wie ich früher nachgewiesen habe, in dem sich aus der Mischung bildenden Krystalle beliebig eines der componirenden Salze quantitativ vorherrschen zu lassen, so erleidet die Möglichkeit des Experimentirens in dieser Richtung eine Einschränkung. Alles bisher Angeführte bezieht sich auch auf Krystalle, welche sich aus einem Lösungsgemische von mehr als zwei isomorphen Salzen absetzen.

Ich habe sehr zahlreiche Versuche bezüglich der Krystallisation aus Mischungen von Lösungen der Salze mehrerer isomorpher Gruppen angestellt und als generelles Resumée aller Beobachtungen ergab sich das hier dargelegte. Einzelne Beobachtungen, wie sie sich an Krystallisationsproducten aus Mischungen der Doppelsulfate der Magniumgruppe, der sogenannten Vitriole, des Bittersalzes mit mehreren Sulfaten, des chlor- und bromsauren Natrons ergaben, habe ich bereits in früheren Mittheilungen angeführt. Für den bestimmenden Einfluss eines einzelnen Salzes auf die Form seines Gemenges mit anderen, ferner für die abweichende Form eines Mischlingskrystalles von jenen der ihn zusammensetzenden Salze, endlich für charakteristisch auftretende Unsymmetrien bieten die Krystallisationsversuche aus Mischungen der Vitriole und der Doppelsulfate der Magniumgruppe insbesondere zahlreiche Belege.

Die Glieder der letzteren isomorphen Gruppe zeigen zum Theil sehr wesentliche Unterschiede im Löslichkeitsvermögen und lassen das früher hierüber Gesagte besonders deutlich erkennen.

Als Ergebniss neuer Versuche sind hier hinzuzufügen die Resultate, welche erhalten werden bei der Krystallisation aus gemischten Lösungen von Ferrid- und Cobaltidcyanalium, der Doppelnitrate des Cers mit Nickel und Mangan und der Doppeloalate von Eisen, Chrom und Aluminium mit Ammonium, Kalium oder Natrium.

Die einzelnen Glieder je einer dieser drei Gruppen von isomorphen Verbindungen zeigen isolirt krystallisirt eine fast absolut gleiche Form wie die Gruppe der Alaune, ja in ganz gleicher Weise gewisse Abweichungen von der Symmetrie und kleine Unvollkommenheiten in

der Ausbildung. Man könnte solche Krystallserien mit einer Art weiter gehender, höherer Isomorphie begabt bezeichnen, wenn man die Formenähnlichkeit der Krystalle anderer isomorpher Gruppen untereinander damit vergleicht. Die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Salze dieser drei Gruppen zeigen keine erheblichen Unterschiede, sie lassen sich daher in sehr mannigfach abgeänderten Mischungsverhältnissen zur Krystallisation bringen.

Das Cobaltidcyankalium tritt gleich der analogen Eisenverbindung nie anders wie in Zwillingen auf und Krystalle des Gemisches beider zeigen das gleiche, indem sie ebenfalls in mehreren Individuen gepaart von ganz gleichem Habitus erscheinen. Ueber das System, welchem die Krystalle dieser Verbindungen angehören, haben die bisherigen Untersuchungen noch kein definitives Resultat ergeben, nachdem sie von Kopp als monoklin, von Schabas und Rammelsberg als rhombisch gedeutet wurden.

In ganz gleicher Form wie die für sich gleichgestalteten schönen Krystalle des Cer-Mangan und Cer-Nickel-Nitrates erscheinen auch ihre krystallisirten Mischlingsproducte, sechsseitige, tafelförmige Krystalle mit doppelten Zuschärfungsflächen an den Rändern. Das Nickelsalz zeigt häufig noch einige Abstumpfungsflächen der Kanten und der Ecken der sechsseitigen Tafeln. Sie sind bei vorwaltendem Mangansalz fast farblos, im entgegengesetzten Falle lichtgrün, durchsichtig und lassen sich gleich den einzelnen Salzen zu bedeutender Grösse aufziehen. Dass diese Krystalle wirklich hexagonal sind, bedürfte wohl noch einer Bestätigung.

Die Oxalate von Chrom-Ammonium oder Kalium und Eisen-Ammonium oder Kalium setzen je aus der gemischten Lösung blaugrüne Krystalle ab, die mit Leichtigkeit sehr gross gezogen werden können unter Beibehaltung einer vollendet schönen Ausbildung, und gleichen bis in die kleinsten Nuancen den Krystallen der einzelnen Salze bezüglich der Form. Um die Durchsichtigkeit der Krystalle zu erhalten, muss in der Mischung das Eisensalz quantitativ beträchtlich vorwalten. Die Krystalle der gemischten Salze sind etwas lichtbeständiger als die des isolirten Eisensalzes.

Ueber die Existenz der oxalsauren Doppelverbindungen von Thonerde mit Ammoniak, Kali und Natron finden sich in der chemischen Literatur nur wenige Andeutungen. Das grosse Lehrbuch der organischen Chemie von Gerhardt ¹⁾ enthält darüber die folgende kurze Notiz: „Die Auflösung der Thonerde in zweifach oxalsaurem Kali gibt bei langsamem Abdampfen, und besonders, wenn man eine Schicht Weingeist darüber giesst, dünne Blättchen.“ Diese Salze lassen sich in Wirklichkeit in zollgrossen, durchsichtigen, farblosen und prachtvoll ausgebildeten Krystallen erhalten, wenn man die betreffenden Präparate durch mehrmaliges Umkrystallisiren in möglichst reinem Zustande dargestellt hat. Dass diese schönen Verbindungen nicht genauer gekannt sind, mag dem Umstande zuzuschreiben sein, dass ihre Darstellung nicht in der Weise gelingt, wie die analogen oxalsauren Doppelsalze des Eisen- und Chromoxydes erhalten werden.

¹⁾ Deutsche Originalausgabe, Leipzig, 1854, I. Bd., S. 288.

Wenn man nämlich Thonerdehydrat in einer Auflösung von zweifach oxalsaurem Alkali unter Erwärmung zur Auflösung bringt, so erhält man beim Eindampfen und Erkaltenlassen der Lösung nur krystallinische Rinden und Warzen, welche letztere durch Gruppierung von dünnen Blättchen entstehen. Dieser Lösung muss noch ein beträchtliches Quantum von dem betreffenden einfach oxalsauren Alkali hinzugefügt werden, wonach sie sofort bei Concentration Krystalle liefert. Die ursprüngliche Lösung erscheint stets gelb gefärbt, aber nach dem Umkrystallisiren der nach eben angeführter Art erhaltenen Krystalle resultirt ein Salz, welches farblose Lösungen gibt. Aus dem nun in reinem Zustande dargestellten Präparate schöne Krystalle zu erhalten, unterliegt gar keinen Schwierigkeiten, sei es durch mässige Concentration der Lösung in der Wärme und Erkaltenlassen, oder durch freiwillige Verdunstung derselben, insbesondere bedarf es absolut nicht einer Ueberschichtung mit Alkohol.

Diese Verbindungen gehören zu den mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen begabten Substanzen, was sich durch ihre schöne Ausbildung, wenn sie auch eine bedeutende Grösse erlangen, durch die Leichtigkeit, mit der sie sich aus Bruchstücken ergänzen etc., manifestirt.

Beim Umkrystallisiren der in Rede stehenden Oxalate ist ein abermaliger Zuschuss von oxalsaurem Alkali nicht erforderlich, wie etwa bei manchen Doppelsalzen, die ohne einen Ueberschuss eines ihrer Bestandtheile nicht umkrystallisirt werden können, ohne dass eine Zerlegung stattfindet. Es schiene darnach, dass die Doppeloxalate der Thonerde eine andere Zusammensetzung haben müssten, wie jene des Chrom- und Eisenoxydes. Allein die Krystallform der ersteren ist unverkennbar sehr ähnlich mit der der letzteren, und dass sie krystallisch äquivalent mit denselben sind, geht unzweifelhaft aus der Thatsache hervor, dass die Doppeloxalate der Thonerde mit denen des Eisen- und Chromoxydes im Gemische krystallisiren und mit letzteren gleich gestaltete Krystalle geben, wie die von mir angestellten Versuche ergaben.

Herr Freiherr von Foullon, der sich in meinem Laboratorium als Volontär beschäftigt, hat vor längerer Zeit eine analytische, krystallographische und optische Untersuchung der Doppeloxalate der Thonerde, des Chrom- und Eisenoxydes begonnen, die demnächst zur Veröffentlichung gelangen soll. Ohne der Darlegung der von ihm erhaltenen Resultate vorgreifen zu wollen, möge nur in Kürze erwähnt werden, dass die Eisen- und Chrom-Doppeloxalate bezüglich ihrer chemischen Constitution und Krystallgestalt theilweise bisher nicht richtig gedeutet worden sein dürften. Mischungen der Eisenoxalate mit jenen der Thonerde geben lichtgelb-grüne Krystalle. Von ausserordentlicher Schönheit sind die Krystalle, welche erhalten werden, wenn man eine der Thonerdeverbindungen mit einem der Chromsalze gemengt in Lösung bringt. Die daraus anschliessenden Krystalle sind je nach dem Mischungsverhältnisse lichter oder dunkler violett gefärbt, rubinrothe Lichtstrahlen reflectirend. Alle diese Krystalle können zudem in sehr grossen Exemplaren erhalten werden.

Noch sind als hierher gehörig zu erwähnen Krystallisationsversuche, die ich angestellt habe mit Magnium-Kalium-Sulfat, in welchem variable Mengen Schwefelsäure durch Chromsäure ersetzt waren. Die aus solcher Lösung anschliessenden Krystalle, welche mit ersterem Salze isomorph sind, haben, wenn nicht allzuwenig Chromsäure zugegen ist, stets einen wesentlich verschiedenen Habitus, wie die Krystalle von schwefelsaurem Magnesia-Kali. Die rhombischen Prismen dieses monoklinen Salzes erscheinen im letzteren Falle sehr verkürzt und die gerade aufgesetzten Endflächen dehnen sich ausserordentlich aus, so dass die Krystalle stets plattenförmig erscheinen. Wird in dem analogen Magnesia-Ammoniaksalz an Stelle der Schwefelsäure, Chromsäure eingeführt, so war an den erhaltenen Krystallen keine Verschiedenheit im Habitus von denen des Magnium-Ammoniumsulfates zu beobachten.

Die zweite Serie von Krystallisationen aus Mischungen isomorpher Verbindungen entsteht durch Vermengung von Salzen, die isolirt krystallisirt keine ähnliche chemische Constitution oder nicht die gleiche Krystallgestalt besitzen, oder in beiden Beziehungen ungleich, mit einem Worte a priori nicht isomorph sind, sondern dies erst bei der Auskrystallisation aus der gemischten Lösung werden. Ich habe in einer der früheren Mittheilungen nachgewiesen, dass Magnium- und Cobaltsulfat, in sehr variablen quantitativen Verhältnissen gemengt, krystallisiren können; indem Krystalle von der Form des Bittersalzes sich aus der gemischten Lösung absetzen. Es ist dies ein hierher gehöriger Fall, denn beide Salze haben wohl isolirt krystallisirt eine ähnliche chemische Zusammensetzung, da sie mit je 7 Molekülen Wasser krystallisiren, aber das Magniumsulfat gehört dem rhombischen, Cobaltsulfat dem monoklinen System an und zeigt letzteres die Form des Eisenvitriols.

Es wird somit nur im Gemenge beider letztere Verbindung zu einem „krystallischen Aequivalent“ der ersteren und es ist durch diesen Vorgang auch die Dimorphie des Cobaltsulfates constatirt.

Ein prägnantes Beispiel, wie eine Verbindung durch Mischung mit einer anderen unter Veränderung seiner chemischen Constitution und Krystallgestalt zu einem krystallischen Aequivalent der letzteren werden kann, ergab sich aus Krystallisationsversuchen, die ich mit Mangan-Kalium-Sulfat anstellte. Diese Verbindung krystallisirt, wie *M a r i g n a c* nachgewiesen hat und durch meine Versuche bestätigt worden ist, mit 4 Molekülen Wasser und in einer von der Form der Doppelsulfate der Magniumgruppe völlig abweichenden Form, reiht sich daher demselben in keiner Beziehung an und tritt isolirt nie anders auf. Die Existenz eines Mangan-Kalium-Sulfates mit 6 Molekülen Wasser, dessen in der Literatur erwähnt wird, scheint auf Supposition zu beruhen und in der That ist es auffällig, dass in der zahlreichen Serie der isomorphen Doppelsulfate der Magniumgruppe das Nichtbestehen dieser einen Verbindung eine Lücke bildet. Es ist der Ausnahmefall um so bemerkenswerther, als eine der genannten Serie sich anreihende Verbindung von Kalium-Ammonium-Sulfat mit 6 Molekülen Wasser besteht.

Aus der gemischten Lösung des Kaliumsalzes mit einem anderen der Magniumgruppe resultiren aber Krystalle, die in Form und Zusammensetzung jenen der letzteren auch gleichen, damit isomorph sind. Von einer Dimorphie des Magnium-Kalium-Sulfates kann hier selbstverständlich nicht die Rede sein, weil die Verbindung beim Uebergange in die neue Form auch ihre chemische Constitution ändert, und vielmehr ein neues isolirt nicht bestehendes, chemisches Individuum bildet.

Dass auch in solchen Fällen, wo das Gemenge von zwei nicht isomorphen Salzen beim Krystallisiren isomorph mit einem derselben wird, häufig das relative Quantum des einen Salzes für die krystallische Metamorphose des anderen von bestimmendem Einfluss ist, wurde durch die Versuche von Rammelsberg über Krystallisationen aus den gemischten Lösungen des Kupfer- und Eisenvitriols, des Magnium- und Eisensulfates etc. nachgewiesen.

Aus dem Angeführten ergibt sich, dass durch die vergleichende chemische und krystallographische Untersuchung zweier Salze allein sich nicht immer deduciren lässt, ob sie isomorph oder wohl den wirklichen Vorgängen mehr entsprechend ausgedrückt, krystallisch äquivalent sind, oder es werden können. Er bedarf hiezu auch des Versuches mit den Krystallisationsergebnissen aus Mischungen ihrer Lösungen.

Umgekehrt würde man, gestützt auf die Ergebnisse chemischer und krystallographischer Untersuchung allein, krystallische Aequivalenz von zwei Salzen annehmen zu müssen glauben, die sie gleichwohl nicht erweisen, wie, um einen concreten Fall zu bezeichnen, Kalium und Natriumchlorid.

Nicht zu verkennen ist endlich der Unterschied in der Dimorphie einer Substanz, die sich in der Art kundgibt, dass sie isolirt in zwei verschiedenen Krystallgestalten auftreten kann, gegenüber jener, die aus der Thatsache notorisch wird, dass sie nur im Gemenge mit einer zweiten Substanz in unveränderter Zusammensetzung auch den Raum einer anderen als der ihr eigenthümlichen Krystallgestalt auszufüllen vermag. Man könnte diese Art der Dimorphie gegenüber der ursprünglichen „primären“ als „secundäre“ bezeichnen. Ohne Zweifel gibt es noch viele Verbindungen, die in solcher Weise sich als dimorph erweisen.

Die Kenntnissnahme solcher Verhältnisse kann aber zumeist nur aus Versuchen resultiren, die rein empirisch angestellt sind, da denselben nur selten theoretische Voraussetzungen zu Grunde gelegt werden können.

Und je mehr derartige Fälle bekannt werden, die die Möglichkeit nachweisen, dass eine Substanz mit unveränderter Zusammensetzung in verschiedene Krystallformen sich einfügen könne, um so schwieriger gestaltet sich die Lösung des Problems bezüglich des Zusammenhanges zwischen chemischer Constitution und Krystallgestalt.

Episomorphe Krystallbildungen. Das Ueber-einanderwachsen von in ihrer Qualität, ihrer Farbe und selbst in ihrer specifischen Gestalt und dem Flächenreichthum oft sehr ver-

schiedenen Verbindungen gehört gewiss zu den interessantesten Krystallbildungen. Während das Resultat ähnlicher Vorgänge an den sogenannten natürlichen Krystallen des Mineralreiches nur in einigen seltenen Fällen zu beobachten ist, liefern dagegen die Laboratoriums-Präparate ein Material, mittelst welchem diese Erscheinung in zahlreichen und den schönsten Varianten, und häufig in höchster Perfection der Ausbildung, zur Entstehung gebracht werden kann.

Die Versuche der Darstellungen in dieser Richtung gewinnen dadurch an Interesse, dass das Uebereinanderwachsen von zwei Verbindungen ein untrügliches Kriterium für jene krystallische Verwandtschaft gibt, die auf dem Wege der krystallographischen vergleichenden Bestimmung nicht mit gleicher apodiktischer Sicherheit sich ermitteln lässt, da die gleiche Form und ähnliche Zusammensetzung nicht in allen Fällen sie verbürgt.

Nicht minder interessant sind ferner die Resultate, die sich aus solchen Krystallisationsversuchen bezüglich der speciellen Form ergeben, die die überwachsende Substanz successive annimmt, denn diese ist, wie bekannt, durchaus nicht immer vollkommen gleich mit jener des eingeschlossenen Krystalles.

Ich habe derartige Versuche in bedeutender Zahl angestellt und mehrere hunderte von Exemplaren variirender epimorpher Krystallbildungen in meiner grossen Krystallsammlung zur Aufstellung gebracht. Es bildet dies eine Suite von Krystallisationserscheinungen, die in Anbetracht der Grösse und schönen Ausbildung der Krystalle, so wie der Species, die darin vertreten sind, kaum in einer anderen Sammlung dürfte zu sehen sein.

Die Gruppen isomorpher Verbindungen, mit deren Gliedern Ueberwachungen versucht und erhalten wurden, sind folgende: 1. die Alaune, 2. die Vitriole, 3. die Mischlingsproducte des Magniumsulfates mit anderen Sulfaten, 4. Sulfate und Chromate, 5. Doppelverbindungen der Oxalsäure, 6. Doppelnitrate des Caroxyduls, 7. Ferrid- und Cobaltidcyanalium, 8. Chlor- und bromsaures Natron. Aus dem früher über die Krystallisationen gemischter isomorpher Verbindungen Gesagtem ergibt sich, dass Ueberwachungen von isolirten Salzen nur mit Gliedern der ersten Serie isomorpher Verbindungen stattfinden können, da in der zweiten Serie je ein Glied von zwei isomorphen Salzen ein Mischlingsproduct dieses Gliedes mit einem anderen Salze ist. Jene Umwandlung der Form mancher Verbindung, welche im Gemische der Lösung mit einem andern stattfindet, indem sie in die Krystallgestalt der letzteren mit eintritt, übt der Contract eines Krystalles mit der Lösung nicht aus; so kann ein Krystall von Eisenvitriol in einer Lösung von Magniumsulfat nicht fortwachsen, wohl aber in einer gemischten Lösung dieser beiden Verbindungen, die mit dem Eisenvitriol isomorphe Krystallmasse absetzt.

Die Reihenfolge, in welcher Salze einer isomorphen Gruppe übereinander wachsen können, richtet sich, wie selbstverständlich, nach ihrer relativen Löslichkeit. Doch gelingt es, wenn die Löslichkeit zweier Verbindungen nicht allzusehr verschieden ist, den Krystall

der leichter löslichen von der schwerer löslichen überwachsen zu lassen. Man versetzt, um diess zu erreichen, anfänglich die gesättigte Lösung des zweiten Salzes mit einer kleinen Menge des leichter löslichen, legt dann successive den Krystall in Lösungen, die immer weniger von dem leichter löslichen Salze enthalten und endlich in die reine Lösung des schwerer löslichen. Begünstigt wird dieser Vorgang, wenn das Krystallisationsgefäss an einen Ort gestellt werden kann, wo eine etwas tiefere Temperatur herrscht, als die, bei der die Lösungen dargestellt werden.

Ich habe in dieser Weise ausgezeichnet schöne Krystalle von Kalium-Magnium-Chromat-Sulfat, überwachsen von Kalium-Magnium-Sulfat erhalten.

Krystalle von einfachen Salzen und Mischlingsproducten aus einer isomorphen Gruppe können aber in jeder beliebigen Reihenfolge von Mischungen der Salze dieser selben Gruppe überwachsen werden, wenn man die betreffenden Lösungen mit so viel von dem leichtest löslichen Salze versetzt, als sie davon noch aufnehmen, wodurch die Lösungen für jeden Krystall dieser Serie von Verbindungen als gesättigt erscheinen. Wenn man den Ueberwachungsprocess hinlänglich lange nicht fortsetzen lässt, so kommt der specifische Habitus der überwachenden Substanz, den sie in isolirtem Zustand zeigt, zum Ausdruck.

Die Beobachtungen in dieser Richtung machen anschaulich in prägnanter Weise, was an der speciellen Form solcher Krystalle variabel und was im Gegentheile nicht zufällige Bildung, sondern bei der Krystallisation der betreffenden Substanz eine fundamentale Eigenschaft ist.

Einzelne Beobachtungen an mehreren episomorphen Bildungen der oben verzeichneten Gruppen habe ich schon vor langer Zeit und auch neuerlich mitgetheilt. Das Feld für Detail-Beobachtungen in dieser Richtung ist aber sehr gross und würde hier zu weit führen.

Ich begnüge mich nur noch einiges bezüglich bisher noch nicht erwähnter Krystallisationsversuche anzuführen. Die Reihenfolge von der schwereren zur leichteren Löslichkeit der angeführten Doppeloxalate ist die folgende: Chrom, Eisen, Thonverbindungen, und ich habe Krystalle dargestellt, welche die drei Verbindungen übereinander gewachsen zeigen. Durch Zusatz von Thonerde-Ammoniaksalz wird eine Sättigung der Lösungen für alle Krystalle dieser Gruppe erzielt. Die Ueberwachung zeigt sich mit sehr scharfer Trennung der einzelnen Schichten.

Von ganz besonderer Schönheit sind Krystalle von Chromsalz und Chrom-Thonerde-Salz, überwachsen von einem Thonerde-Oxalat.

Der Chromalaun ist etwas leichter löslich als der gewöhnliche Kali-Alaun. Um daher Krystalle des ersteren vom letzteren überwachsen lassen zu können, fand ich ein probates Mittel darin, die Krystalle des Chrom-Alaunes anfänglich eine zeitlang in eine Lösung, die cubischen Alaun liefert (mit Ammoniak versetzte Thonerde-Alaunlösung) zu legen, worin sie sich nicht auflösen, und nach Bildung einer Schichte vom letzterem in die Lösung des gewöhnlichen Alaunes.

Die dadurch sich anfänglich bildenden Würfelflächen verschwinden wieder in der zweiten Lösung.

Die Krystalle des Ferridcyankaliums haben die Eigenschaft, ausserordentlich schnell in der Verlängerung der Prismen zuzunehmen, während der Durchmesser der Prismen nur sehr allmählig grösser wird. Das gleiche ist zu beobachten beim Wachstum des Cobaltidcyankaliums. Wenn man daher Krystalle des ersteren in der Lösung des letzteren fortwachsen lässt, so zeigen sich in kurzer Zeit an den Enden der Krystalle lange Ansätze des gelben Cobaltcyanides, während an den Prismenflächen eine Ueberkrystallisation noch kaum zu gewahren ist.

Das Eisensalz ist ebenfalls etwas leichter löslich als die Cobalt-Verbindung, aber nicht so bedeutend, um nicht durch Benützung geeigneter Temperaturverhältnisse die Ueberwachsung hervorbringen zu können.

Die Löslichkeitsverhältnisse von Cer-Nickel- und Cer-Mangan-Nitrat sind nicht wesentlich verschieden. Das Ueberwachsen des einen vom anderen findet viel schneller an den Rändern der sechsseitigen Tafeln als an den Flächen derselben statt. Man erhält daher anfänglich grüne Tafeln mit einer breit entwickelten rothen Umsäumung oder das Umgekehrte, und nur sehr langsam werden die Krystalle beim Weiterwachsen ganz von der zweiten Substanz umhüllt.

Ueber Chlor- und bromsaures Natron habe ich schon in der letzten Mittheilung berichtet.

Nur möge als kurze, wenn auch nicht strenge hieher gehörige Notiz erwähnt werden, dass, wenn man der Mischung beider Salze Chlornatrium zusetzt, weder Würfel noch Tetraeder aus dieser Lösung anschiessen.

Es entstehen Krystalle von abermals neuer Form, ähnlich jenen des salpetersauren Bleioxydes.

M. Vacek. Erwiderung auf die Mittheilung des Herrn Prof. A. Heim in Nr. 10 der Verhandlungen.

„Die Zweifel an der Glarner Doppelfalte kann ich Niemandem verdenken“, sagt Herr Prof. Heim (p. 159) zum Schlusse seiner brieflichen Mittheilung, und gesteht damit selbst ein, dass das Thema der Glarner Doppelfalte noch nicht über jede Art von Discussion erhaben ist. Was ich in meinem Aufsätze „Ueber Vorarlberger Kreide“ in Betreff der Glarner Doppelfalte geäussert, waren nur einige solche, Niemandem zu verdenkende Zweifel mit sorgfältiger Angabe der Gründe, welche mich zu diesen Zweifeln veranlassten. Es lag mir fern, die schöne Theorie von der Glarner Doppelfalte irgendwie widerlegen, also einen strengen Nachweis für die Nichtexistenz der Nordhälfte der Glarner Doppelfalte führen zu wollen, wie Herr Prof. Heim meint; denn zu diesem Zwecke hätte ich es für unbedingt nothwendig erachtet, das Gebiet vorher sorgfältig, ganz nach der Forderung des Herrn Prof. Heim, zu untersuchen. Aber Zweifel, zumal begründete, kann man Niemandem verdenken.

Die tectonischen Verhältnisse von Vorarlberg lassen sich nur verstehen, wenn man sie als Bruchtheil eines grösseren Bildes von der Tectonik der Sedimentmassen, welche die sogenannte Rheinbucht