

Über den  
**Lösungs**genossen auf die Krystallisation  
des Calciumcarbonates.

Theil III.

Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachstumsgeschwindigkeit  
der Kalkspathkrystalle durch dilut färbende Substanzen.

Theil IV.

Die von Gustav Rose dargestellten und als Aragonit  
beschriebenen garbenförmigen und dergl. Aggregate sind durch den Einfluss  
dilut färbender Substanzen zerfaserte Kalkspathkrystalle.

Von

**Heinrich Vater.**

(Mit Tafel VII.)

(Sonderabdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie etc.« XXIV. Bd. 4. Heft.)

---

Leipzig  
Wilhelm Engelmann  
1895.

**Ueber den Einfluss**

der

**Lösungsgenossen auf die Krystallisation**

des

**Calciumcarbonates.**

-----  
Theil III und Theil IV.  
-----

### Theil III.

## Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspathkrystalle durch dilut färbende Substanzen.

---

Inhalt: Einleitung. a. Ueber dilut gefärbte Krystalle, welche durch Wechselzer-  
setzung diffundirender Lösungen entstanden sind. S. 368. — b. Ueber dilut gefärbte  
Krystalle, welche durch Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen entstanden sind.  
S. 374. — c. Ergebnisse. S. 376.

#### Einleitung.

Weitaus die meisten der gut untersuchten Mischkrystalle bestehen aus Substanzen, welche im Verhältniss der Isomorphie oder der Isodimorphie zu einander stehen. Doch ist auch der Fall seit Langem bekannt, dass manche Substanzen beim Krystallisiren höchst geringe Mengen einer krystallographisch und chemisch fernstehenden, anderweitigen Substanz in der Weise in sich aufzunehmen vermögen, dass ebenfalls physikalisch homogene Mischkrystalle entstehen. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass nicht auch farblose Substanzen in der eben angegebenen Weise von einer anderen aufgenommen werden könnten. Eine möglicher Weise vorhandene farblose Beimengung dieser Art würde jedoch, weil nicht ohne Weiteres sichtbar, unseren Beobachtungen lange entgehen und dürfte sich bei einer vielleicht nur 0,01 % betragenden Menge nur sehr schwer unmittelbar feststellen lassen. Die Gegenwart von eigenfarbigen Substanzen wird hingegen durch eine mehr oder minder intensive sogenannte dilute Färbung des den »Farbstoff« aufnehmenden Krystalles in auffälliger Weise kenntlich. Es erscheint daher sehr begreiflich, dass sich unsere Kenntnisse über die homogenen

Gemische mit nicht isomorphen Substanzen zunächst nur auf Gemische mit Farbstoffen erstrecken\*).

Nachdem lange Zeit die dilute Färbung nur wenig Beachtung gefunden hatte, ist dieselbe letzthin sowohl von O. Lehmann\*\*) als auch von Retgers\*\*\*) eingehend untersucht worden.

Dass sich auch das Calciumcarbonat dilut zu färben vermag, ist bereits durch einige Vorkommen derart gefärbter Kalkspathkrystalle in der Natur bekannt. Bei meinen Versuchen über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation dieser Verbindung sind mir ebenfalls dilute Färbungen wiederholt begegnet. Hierbei handelt es sich keineswegs um willkürlich zugesetzte Farbstoffe, sondern um (wohl sämmtlich organische) Verbindungen, welche den als Ausgangsmaterial benutzten möglichst chemisch reinen Mineralien und Chemikalien mitunter doch anhafteten und sich dann auf die Calciumcarbonatkrystalle übertrugen. Fast alle aus Wasser auskrystallisirten Mineralien enthalten derartige organische Substanzen als »bituminöse« Verbindungen von ihrer Bildung an. Die Chemikalien können leicht dergleichen Substanzen in sich aufnehmen, wenn dieselben aus bituminösen Mineralien oder mit Hilfe von organischen Reductionsmitteln hergestellt oder in hölzernen Gefässen auskrystallisirt worden sind und dergleichen mehr. Auch der aus der Luft eindringende Staub ist von grosser Bedeutung. Die Umkrystallisirung der Chemikalien behufs Reinigung wird dieselben nur sehr schwer oder gar nicht von diesen Farbstoffen völlig befreien, da ja dieselben mit in die Krystallisation eintreten. Mineralien und Chemikalien können bei entsprechend geringem Gehalte an färbenden organischen Substanzen recht wohl farblos erscheinen bezw. ein völlig rein weisses Pulver und eine völlig farblose Lösung ergeben, und doch immerhin noch so viel Farbstoff enthalten, dass derselbe, in relativ wenig Kalkspathsubstanz angereichert, in der letzteren zur Sichtbarkeit gelangt. Dass derartige Minima von organischen Substanzen bei der Prüfung der betreffenden Mineralien und Chemikalien auf Reinheit mittelst der üblichen Analyse nicht aufgefunden werden, ist leicht verständlich.

Im vorliegenden dritten Theile möge zunächst jener Einfluss näher beschrieben werden, welchen dilut färbende Substanzen auf die Homogenität und die Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspathkrystalle ausüben.

---

\*) Die in letzter Zeit so häufig untersuchten Mischkrystalle von Eisenchlorid und Salmiak sind, als noch nicht genügend erforscht, im Obigen unberücksichtigt geblieben.

\*\*) O. Lehmann, zahlreiche Abhandlungen. Seine bisherigen Ergebnisse hat dieser Autor zusammengefasst in: Ueber künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 1894, 51, 47.

\*\*\*) J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. VIII. — Theil XXII: Ueber die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittelst organischer Farbstoffe. Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, 12, 600.

### a. Ueber dilut gefärbte Krystalle, welche durch Wechselersetzung diffundirender Lösungen entstanden sind.

#### Das Auftreten der gefärbten Krystalle.

Im ersten Theile\*) der vorliegenden Abhandlung habe ich in Bezug auf die Färbung der durch Anwendung der Diffusion\*\*) erhaltenen Krystalle auf S. 450 folgende Wahrnehmung mitgeteilt: »Die Kalkspathkrystalle sind im Allgemeinen nahezu vollkommen bis vollkommen durchsichtig und völlig farblos. Hierin nehmen nur die nicht bei allen Versuchen auftretenden besonders grossen Krystalle am Rande des Bodens der kleinen Schale (Krystallisationsraum Ia\*\*\*) eine Ausnahmestellung ein, indem dieselben sehr trübe und seltsamer Weise stets gelblich gefärbt sind.« Andere gefärbte Krystalle, wie die im ersten Theile beschriebenen, sind mir bisher bei Diffusionsversuchen nicht begegnet.

Als ich seiner Zeit, und zwar bei Versuch 3, den Kranz grosser Krystalle das erste Mal erhielt, glaubte ich, irgendwelche besonderen, mit der Versuchsanordnung nicht nothwendiger Weise zusammenhängenden Umstände hätten die Bildung der grossen Krystalle hervorgerufen. Daher wiederholte ich den Versuch, allein mit demselben Erfolge. Als ich dann genau dieselbe Erscheinung bei den Versuchen 4—10 und 13 fand, glaubte ich annehmen zu müssen, dass die Bildung besonders grosser Krystalle in Ia, wenn auch nicht deren Färbung, eine durch die Versuchsanordnung bedingte Erscheinung sei.

Eine Aenderung der Krystallform war mit der Färbung der Krystalle nicht verbunden †).

Aus Gründen, über welche ich in einem ferneren Theile dieser Abhandlung zu berichten gedenke, interessirte mich die Krystallisation des Calciumcarbonates bei einer Temperatur unter 2° C. Um dieselbe kennen zu lernen, wiederholte ich den Versuch 3 zweimal in einem Apparate mit einer constanten Temperatur von 1° C., sowie gleichzeitig zweimal bei gewöhnlicher Temperatur. Da die bei den ersten zwei Ausführungen des Versuches 3 und zu den nächst folgenden Versuchen angewendeten Chemikalien inzwischen aufgebraucht worden waren, so mussten zu den erneuten Wiederholungen des Versuches 3 anderweitige, wiederum auf ihre Reinheit geprüfte Chemikalien benutzt werden. Alle vier neu angestellten Wiederholungen des Versuches 3 verliefen genau wie im ersten Theile beschrieben, nur der Kranz der grossen gelblichen Krystalle fehlte bei diesen vier Ver-

\*) Diese Zeitschr. 1893, 21, 433. Der Theil I enthält die Beschreibung der Versuche 4—30.

\*\*) a. a. O. S. 442.

\*\*\*) Vergl. a. a. O. S. 448 und Tafel X, Fig. 1.

†) Vergl. Theil I die Uebersicht über die Versuche 3—14 auf S. 481.

suchen vollständig. Alle Krystalle waren farblos und vollständig bezw. nahezu vollständig klar. Der Krystallisationsraum I reichte bis an die Wand der kleinen Schale, und es fanden sich dort, wo die im ersten Theile beschriebenen grossen Krystalle entstanden waren, dieselben kleinen farblosen Krystalle, wie überall sonst im Raume I. Diese Wiederholungen des Versuches 3 beweisen, dass keineswegs die Versuchsanordnung die Bildung besonders grosser Krystalle im Raume Ia unmittelbar hervorruft, sondern dass die Gegenwart der die grossen Krystalle färbenden Substanz eine fernere Bedingung für das Entstehen der grossen Krystalle darstellt. Somit ist das Auftreten von gefärbten Krystallen im Raume Ia die primäre Erscheinung, während die Trübung und das besondere Grössenwachsthum der Krystalle durch die Färbung bedingt erscheinen.

Unter der naheliegenden Annahme, dass der Farbstoff die Eigenschaften einer sogen. humosen Substanz besitzt, lässt sich nachweisen, warum die gefärbten Krystalle, wenn dieselben überhaupt auftreten, im Raume Ia entstehen. Als Reagentien waren bei den die grossen Krystalle liefernden Versuchen das Chlorid und das Nitrat des Calciums sowie die Bicarbonate des Kaliums und des Natriums angewendet worden. Da bei der Darstellung von Calciumchlorid die Lösung dieses Salzes längere Zeit salzsauer ist und Salsäure die in Wasser löslichen Humussubstanzen vollständig fällt, so dürfte das Calciumchlorid kaum als ursprünglicher Träger des Farbstoffs angesehen werden. Dasselbe gilt auch für das Calciumnitrat, da nach Knop\*) Nitratlösungen humose Substanzen nicht zu lösen vermögen. Die Carbonate der Alkalien sind hingegen sehr gute Lösungen für humose Substanzen und freie Kohlensäure fällt die letzteren nicht. Es sind daher die Alkalibicarbonate als die ursprünglichen Träger des Farbstoffes anzusehen. Die aus der Alkalibicarbonatlösung stammenden Substanzen, welche den Reactionsraum\*\*) unzerlegt zu passiren vermögen, erreichen bei ihrer Ausbreitung durch Diffusion die Lösung des Calciumsalzes zuerst im Raume Ia, da ja derselbe dem oberen Rande der kleinen Schale näher liegt, als jede andere Fläche des Raumes I. Durch die Gegenwart von anderen Salzen als Alkalicarbonaten wird die Löslichkeit der Humussubstanzen in Wasser erheblich vermindert\*\*\*), so dass der Farbstoff bei seinem Eintreten in die Lösung des Calciumsalzes in ein Medium geräth, in welchem er eine sehr geringe Löslichkeit besitzt. Da nun Farbstoffe um so leichter von wachsenden Krystallen aufgenommen werden, je näher sich die Lösung dem Sättigungspunkte in Bezug auf den Farbstoff befindet †), so müssen sich, falls der

\*) Citirt nach R. Sachsse, Lehrbuch der Agriculturchemie 1888, S. 424.

\*\*) Theil I, S. 447.

\*\*\*) Vergl. z. B. R. Sachsse, a. a. O.

†) Dies folgt unmittelbar aus den von O. Lehmann a. a. O. S. 62 ff. angegebenen Bedingungen der Farbstoffaufnahme.

Kalkspath den Farbstoff überhaupt aufnimmt, die Krystalle im Raume Ia mit Farbstoff beladen, auch wenn dies in den Räumen II, III und IV nicht geschieht. Ist jedoch die Färbung der Krystalle in Ia einmal eingetreten, so setzt dies den Gehalt an Farbstoff in der die sich färbenden Krystalle umgebenden Lösung beträchtlich herab\*), so dass in Bezug auf den Farbstoff sich innerhalb der Calciumchloridlösung besondere Diffusionsströme nach den sich färbenden Krystallen hin bilden. In den vorliegenden Fällen waren die letzteren genügend stark, um das Eintreten der zum Beginn der Färbung nothwendigen Concentration an anderen als von dem Farbstoff zuerst berührten Krystallen zu verhindern und somit die Färbung auf den Raum Ia zu beschränken. So haben die an Gesamtmasse gegen die übrigen bedeutend zurücktretenden Krystalle des letzteren Raumes den gesammten vorhandenen Farbstoff bis auf einen wahrscheinlich in Lösung gebliebenen Rest in sich aufgenommen und gewissermassen angereichert.

#### **Die Art der Färbung und der trüben Beschaffenheit der Krystalle.**

Um die Art der Färbung und die Ursache der trüben Beschaffenheit der Krystalle untersuchen zu können, lag mir daran, die eine genaue Beobachtung störende Totalreflexion an den Flächen der Krystalle möglichst zu beseitigen. Daher versuchte ich, die Krystalle in eine geeignete, stark lichtbrechende Flüssigkeit einzubetten. Die Thoulet'sche Lösung ist, selbst abgesehen von den unten näher zu beschreibenden Erscheinungen, schon durch ihre eigene Färbung zu dem vorliegenden Zwecke wenig tauglich. Anders verhält es sich mit der Klein'schen Lösung (von Cadmiumborowolframat). Wenn auch dieselbe Kalkspath, besonders (oder nur) in der Siedehitze unter Bildung eines feinen Niederschlages etwas angreift, so hindert dieser Lösungsvorgang keineswegs, dass Krystalle, selbst bis zu 0,04 mm Grösse hinunter, durch etwa zwei Minuten andauerndes Kochen in dieser Lösung zur vollkommenen Benetzung mit derselben gebracht werden können. Da bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Kohlensäureentwicklung erfolgt, so können auf diese Weise durch Einlegen von Kalkspathkrystallen in Klein'sche Lösung vollkommen luftblasenfreie Präparate von vorzüglicher Klarheit erhalten werden.

Die vorliegenden gefärbten Krystalle wurden vor ihrer Einbettung in Klein'sche Lösung zum Theil in dünne Scheibchen gespalten. Die bei der Betrachtung mit blossem Auge deutlich hervortretende gelblich-bräunliche Färbung bleibt in dünneren Scheibchen bis etwa zur 40fachen, in dickeren Stücken bis etwa zur 50fachen Vergrösserung, wenn auch in helleren Tönen, sichtbar. Ein Pleochroismus dieser Färbung ist nicht wahrzunehmen. Bei stärkerer Vergrösserung verblasst die Färbung so sehr, dass dieselbe

\*) Vergl. hierzu z. B. O. Lehmann a. a. O. S. 64.

völlig verschwindet. Zu gleicher Zeit werden zahlreiche, 0,004—0,04 mm grosse Einschlüsse sichtbar. Dieselben erscheinen bei schwächerer Vergrößerung als schwarze Körperchen, nur die grössten Einschlüsse zeigen bereits ein nicht durch besondere Färbung ausgezeichnetes Lumen. Bei Anwendung eines Zeiss'schen Objectivs » $\frac{1}{2}$ « mit homogener Immersion erhalten die Einschlüsse sämmtlich das Aussehen von breit contourirten farblosen Poren. Die breiten Umrisslinien dieser Poren deuten darauf hin, dass dieselben von einer äusserst schwach lichtbrechenden Substanz, unter den vorliegenden Umständen wohl sicher gasförmiger Kohlensäure, erfüllt sind. Gefärbte Partikelchen konnten selbst mit den stärksten Vergrößerungen nicht aufgefunden werden. Die Färbung ist somit dilut. Die Trübung ist zwar mit der Färbung verbunden, wird jedoch nicht durch den Farbstoff unmittelbar bedingt, sondern durch die Gegenwart zahlreicher Einschlüsse hervorgerufen.

#### Färbung der Krystalle in Thoulet'scher Lösung.

Wenn auch die meisten farblosen Krystalle frei von Poren sind, so finden sich bei näherer Untersuchung doch in etlichen derselben ebenfalls Poren von der eben geschilderten Beschaffenheit. Es erschien mir daher angezeigt, die specifischen Gewichte dieser beiden Gruppen von Krystallen festzustellen, um hierdurch einen zahlenmässigen Nachweis über die Verschiedenheit der Menge der Einschlüsse zu erhalten. Ich wendete wiederum die Methode der Suspension der Krystalle in Thoulet'scher Lösung an\*). Wie dies sehr häufig bei Kalkspath nach Kochen in Thoulet'scher Lösung der Fall ist, so zeigten sowohl die farblosen, als auch die gefärbten Krystalle nach dieser Operation besondere Farbenerscheinungen. Die dem Objecttische des Mikroskopes annähernd parallel liegenden Flächen der »farblosen« Krystalle blieben scheinbar ungefärbt, während die mehr oder minder geneigten Flächen intensivere, zum Theil sehr intensive gelblich-braune oder braune Farbtöne, verbunden mit kräftigem Pleochroismus zeigen. So deutlich diese Farbenerscheinungen auch auftreten, so sind dieselben doch von Krystall zu Krystall zu ungleichmässig, als dass sich eine alle Krystalle umfassende exacte Darstellung derselben geben liesse. Aus diesem Grunde hatte ich auch bei den früheren Bestimmungen von specifischen Gewichten von Kalkspath diesen Färbungen keinerlei nähere Beachtung geschenkt, sondern angenommen, dass es sich hierbei lediglich um Lichtbrechungserscheinungen in einer gefärbten Flüssigkeit handle. Als ich jedoch auch die »gefärbten« Krystalle in Thoulet'scher Lösung gekocht hatte und dieselben nicht durchgängig gelb und braun, sondern zum Theil blau gefärbt fand, wobei das Blau ebenso auftrat, wie

\*) Vergl. Theil I, S. 463.

die gelben und braunen Töne, so sah ich mich vor der Nothwendigkeit zu untersuchen, ob vielleicht die blaue Farbe von einem Körper herrühre, welcher durch Umsetzung des Farbstoffes der gefärbten Krystalle mit der Thoulet'schen Lösung entstanden sei. Dies führte zu einer Untersuchung dieser Färbungen überhaupt.

Bei dem Probiren, ein Reagens zu finden, welches auf Thoulet'sche Lösung anders wirkt, als auf den eventuell auf bezw. im Kalkspath entstandenen neuen Körper, kam ich darauf, eine etwa der Hälfte der im Präparat enthaltenen Thoulet'schen Lösung entsprechende Menge eines Gemisches von 1 Theil concentrirter Ammoniakflüssigkeit und 4 Theilen destillirtem Wasser sich durch Diffusion mit der Thoulet'schen Lösung mischen zu lassen. Hierdurch wird die Thoulet'sche Lösung ausnahmslos so weit entfärbt, dass sie in dünnen Schichten farblos erscheint. Ferner entstehen hierbei meist, aber nicht immer, Gruppen von farblosen Krystallen, welche sich in der Regel rasch wieder lösen und auf keinen Fall die Beobachtung stören. Ein einziges Mal unter den sehr zahlreichen Wiederholungen dieser Reaction (hier und bei anderen Krystallisationen) entstand ein rother amorpher Niederschlag, der sich plötzlich in wohlausgebildete rothe Krystalle zertheilte und dann langsam auflöste. Unter der Einwirkung dieses Reagens nehmen die »farblosen« sowohl, wie die »gefärbten« Krystalle eine von Krystall zu Krystall etwas verschiedene violette Färbung an, welche, abgesehen von den geneigten Flächen, besonders an den Ecken und Kanten sichtbar ist, aber auch auf den horizontal liegenden Flächen zum Theil recht deutlich aus der farblos gewordenen Lösung hervortritt. Die violetten Farbentöne sind in demselben Präparate bald mehr bläulich, bald mehr röthlich. Pleochroismus ist ebenso kräftig wie ungleichmässig entwickelt. In der Einbettung in Thoulet'scher Lösung hält sich die Färbung tagelang. Erst nach etlichen Tagen, während welcher die Thoulet'sche Lösung ihre gelbe Farbe völlig wieder angenommen hat, fängt auch die Färbung des Kalkspathes an, wieder in bräunliche Töne überzugehen\*). Jedes Stadium der eben geschilderten Färbungen verschwindet sofort, wenn das betreffende Kalkspathstück in Wasser getaucht wird. Die »gefärbten« Krystalle erhalten hierbei ihre ursprüngliche Färbung wieder.

Zum Vergleiche behandelte ich kleine Spaltungsstücke von Isländer Doppelspath in gleicher Weise und erhielt die gleichen Erscheinungen, wie bei den »farblosen« Krystallen. Als ich nach acht Tagen die in Thoulet'scher Lösung suspendirt gebliebenen Krystalle nochmals durchmusterte,

---

\*) Dass die Wahrnehmung der zum Theil noch vorhandenen violetten Farbentöne in diesem Falle nicht etwa auf einer durch das Gelb der Thoulet'schen Lösung bedingten Contrasterscheinung beruhte, wurde in der Weise nachgewiesen, dass die Krystalle an den Rand der Thoulet'schen Lösung gebracht und mit dem von der Lösung freien Gesichtsfelde verglichen werden.

hatten sich nicht nur sämtliche »gefärbte«, sondern auch zahlreiche »farblose« Krystalle und Spaltungsstücke des Isländer Doppelspathes für den Anblick unter dem Mikroskope theilweise blau gefärbt.

Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinungen zu geben, ist mir noch nicht möglich. Versuche mit anderen von mir dargestellten Kalkspathkrystallen haben dargethan, dass die letzteren keineswegs ausnahmslos in Thoulet'scher Lösung auf Ammoniak in der eben angegebenen Weise reagieren, sondern oftmals ein charakteristisches anderweitiges Verhalten zeigen.

#### **Das spezifische Gewicht der farblosen und der gefärbten Krystalle.**

Nach dem im Vorigen geschilderten Verhalten des Kalkspathes beim Kochen in Thoulet'scher Lösung erscheint es nicht unmöglich, dass sich hierbei der Kalkspath mit einem dünnen Häutchen einer farbigen Substanz überzieht, was das spezifische Gewicht der Krystalle ändern würde. Es ist jedoch auf keinen Fall anzunehmen, dass diese Häutchen eine derartige Masse besitzen, dass sie das spezifische Gewicht von  $\frac{3}{4}$ —1 bzw. 2 mm grossen Krystallen bereits in der dritten Decimale zu beeinflussen vermöchten.

Das spezifische Gewicht ausgesucht klarer Kalkspathkrystalle von dem Versuche 3 wurde bereits früher zu 2,712 ermittelt\*). Dieses Mal unterwarf ich jedoch über einhundert Krystalle, welche den an Ia angrenzenden Räumen I und II ohne Auswahl entnommen waren, der Sonderung. Bei einem spezifischen Gewichte der Thoulet'schen Lösung  $s = 2,714$  schwammen sämtliche Krystalle. Bei  $s = 2,712$  schwebten fast sämtliche Krystalle, während einige wenige sich wieder an die Oberfläche der Lösung begaben, und bei  $s = 2,706$  sanken auch die specifisch leichtesten Krystalle zu Boden. Anders verhielten sich die gefärbten Krystalle, von denen 25 ohne Auswahl entnommen und gesondert wurden. Bei  $s = 2,692$  schwammen noch sämtliche Krystalle, und es sank der leichteste höchst langsam bei  $s = 2,680$ . Kein Zwischenwerth zeichnete sich durch das Sinken von besonders vielen Krystallen aus. Es stimmen demnach die specifischen Gewichte mit dem mikroskopischen Befunde überein, dass, während die farblosen Krystalle allermeist einschlussfrei sind und nur einige derselben wenige Einschlüsse enthalten, die gefärbten Krystalle relativ zahlreiche Einschlüsse umschliessen. Es ist besonders erwähnenswerth, dass in Uebereinstimmung mit der dem blossen Auge sichtbaren Erscheinung, dass alle gefärbten Krystalle trübe sind, auch keiner derselben das spezifische Gewicht des reinen Kalkspathes besitzt.

---

\*) Theil I, S. 444.

**Zusammenhang zwischen der Färbung, der Bildung von Einschlüssen und der Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle.**

Wie die mikroskopische Beobachtung und die Bestimmung des specifischen Gewichtes gleichmässig gezeigt haben, tritt gleichzeitig mit der Färbung der Kalkspathkrystalle eine häufigere Bildung von Einschlüssen ein. Wie aus den oben erörterten Verhältnissen des Auftretens der Färbung der Krystalle hervorgeht, ist in diesem Falle die Aufnahme des Farbstoffes als die bedingende, die Bildung von Einschlüssen die bedingte Erscheinung. Dass nun diese gefärbten und daher einschlussreichen Krystalle sich ausserdem noch durch Grösse auszeichnen, kann als eine vollkommene Bestätigung der von Wulff\*) aufgestellten Ansicht gelten, dass eine nicht homogene Beschaffenheit der Krystalle das Wachstum der letzteren im Vergleiche zu demjenigen der homogenen Krystalle derselben Krystallisation beschleunigt.

**b. Ueber dilut gefärbte Krystalle, welche durch Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen entstanden sind.**

**Das Auftreten der gefärbten Krystalle.**

Die in den Theilen I und II\*\*) dieser Abhandlung beschriebenen Versuche 45—54, bei denen Kalkspath durch Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen erhalten wurde, haben ausschliesslich farblose Krystalle geliefert. Dasselbe gilt für alle seitdem auf diese Weise angestellten mehr denn einhundert Versuche, über welche ich an anderer Stelle zu berichten gedenke. Die einzigen Ausnahmen bilden zwei Versuche, deren Anordnung und Ergebnisse hier insoweit mitgetheilt werden mögen, als die dilute Färbung der Krystalle in Betracht kommt.

Als Lösungsgenossen gelangten bei diesen Versuchen 0,5 bzw. 0,2 Grammäquivalent Kaliumsulfat im Liter Lösung zur Anwendung. Die hierbei entstehenden Kalkspathkrystalle bildeten, wie ausnahmslos bei den Verdunstungsversuchen, eine aus eng geschaarten Individuen bestehende, auf der Oberfläche der Lösung schwimmende Decke und besiedelten ausserdem in einer weitläufigeren Anordnung die Seitenwände und den Boden der Krystallisirschalen. Die auf den letzteren Flächen aufgewachsenen Krystalle waren ohne Ausnahme farblos und durchsichtig. Hingegen die Krystalle der Decken zeigten neben 0,02 bzw. 0,05 mm langen farblosen, durchsichtigen

\*) L. Wulff, Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit und Anätzbarkeit der Krystalle von der Homogenität derselben. Diese Zeitschr. 1894, 22, 473.

\*\*) Theil I (Versuche 1—30), diese Zeitschr. 1893, 21, 433, und Theil II (Versuche 31—54), ebenda 1894, 22, 209.

Krystallen noch doppelt so grosse, welche bräunlichgrau gefärbt und sehr trübe waren. Bei der 0,5-Grammäquivalentlösung betrug die gefärbten Krystalle ca.  $\frac{3}{4}$ , bei der 0,2-Grammäquivalentlösung ca.  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmasse des Kalkspathes der Decke. Die gefärbten und die farblosen Krystalle bilden ein völlig regelloses Gemenge und sind auf das mannigfachste an einander gewachsen, gehen jedoch nirgends in einander über.

Die farblosen und die gefärbten Krystalle des 0,5- und des 0,2-Grammäquivalent-Versuches zeigen bei demselben Versuche genau dieselbe Krystallform, so dass die formale Entwicklung der Krystalle durch die Färbung nicht beeinflusst worden ist.

Während bei den unter a. beschriebenen Krystallisationen alle Krystalle eines bestimmten Raumes des Apparates ausnahmslos gefärbt sind, finden sich bei den soeben aufgeführten Versuchen die gefärbten Krystalle wohl auch auf einen bestimmten Raum beschränkt, es sind jedoch in diesem Raume keineswegs alle Krystalle gefärbt. Dass die Krystalldecke auf der Oberfläche des Wassers gefärbte Krystalle aufweist, während sich auf den Flächen der Krystallisirschale keine dergleichen vorfinden, ist zwar sehr auffällig, und vermag ich zur Zeit noch keine Erklärung hierfür zu geben, doch steht die Verschiedenheit im Verhalten der Krystalle der Decke und der anderen Krystalle als solche keineswegs vereinzelt da, sondern entspricht der Regel. So sind z. B. die Krystalle der Decke fast stets grösser und werden von den anorganischen Lösungsgenossen ausnahmslos weniger beeinflusst, als die übrigen Krystalle\*). Dass sich ferner die Krystalle der Decke sogar unter sich verschieden verhalten, entspricht genau dem, was auch sonst von der Einwirkung von Lösungsgenossen in verdunstenden Calciumbicarbonatlösungen ermittelt worden ist. Neben von den Lösungsgenossen beeinflussten Formen finden sich in der Regel auch Grundrhomboëder, also unbeeinflusste Krystalle\*\*). Auch Retgers, welcher unter völlig abweichenden Versuchsbedingungen und mit anderen Substanzen experimentirte, hat ebenfalls die Erscheinung, dass aus derselben Lösung neben gefärbten Krystallen auch ungefärbte Krystalle entstehen, angetroffen. Er berichtet hierüber bei seinen Versuchen, das Kaliumsulfat mit organischen Farbstoffen zu färben: »Das Merkwürdigste ist jedoch, dass neben den gefärbten Fasern (von Kaliumsulfat) manchmal grosse compacte und normal gebildete  $K_2SO_4$ -Krystalle entstehen, die vollkommen farblos sind und natürlich keine Spur von Dichroismus zeigen«\*\*\*).

Die Herkunft der färbenden Substanz lässt sich in dem vorliegenden Falle sehr leicht ermitteln. Bei der Anwendung von 1 Grammäquivalent

---

\*) Vergl. Theil I, S. 477 ff.

\*\*) Vergl. Theil I, S. 477 ff.

\*\*\*) Retgers, a. a. O. S. 646.

Kaliumsulfat im Liter Lösung treten nicht hierher gehörige Complicationen ein. Die Versuche mit 0,5- und 0,2-Grammäquivalent haben die hier beschriebenen gefärbten Krystalle geliefert. Bei der Anwendung von 0,4-Grammäquivalent und weniger Kaliumsulfat, von demselben Kaliumsulfatpräparat abgewogen, sowie in einer Controllösung des angewendeten Calciumbicarbonates ohne Lösungsgenossen bildeten sich nur farblose Krystalle. Dies beweist, dass der Farbstoff dem Kaliumsulfatpräparat entstammt und dass die Kalkspathkrystalle die in 0,4-Grammäquivalent enthaltene Menge Farbstoff der Lösung nicht mehr zu entziehen vermögen. In Rücksicht darauf, dass bereits die 0,2-Grammäquivalentlösung zu ca.  $\frac{1}{4}$  der Masse der Decke aus gefärbten Krystallen besteht, werde annäherungsweise angenommen, dass die Kalkspathkrystalle allen Farbstoff, welchen die über 0,4-Grammäquivalent hinaus angewendete Menge des Kaliumsulfats enthält, in sich aufgenommen haben. Die Krystalldecke wiegt bei Anwendung eines Liters Lösung ca. 0,4 g. Hieraus ergibt sich mit für beide Versuche sehr nahe übereinstimmenden Werthen (416 und 409), dass die gefärbten Kalkspathkrystalle den Farbstoff von ca. 400 Gewichtstheilen Kaliumsulfat in sich aufgespeichert haben.

Dass von den zahlreichen, in möglichst chemisch reinem Zustande als Lösungsgenossen angewendeten Chemikalien gerade das Kaliumsulfat einen Farbstoff mit in die Versuche einführte, ist deshalb sehr erklärlich, weil sich, wie Retgers a. a. O. nachgewiesen hat, das Kaliumsulfat vor allen häufiger angewendeten anorganischen Salzen durch seine grosse Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe auszeichnet.

#### Die Art der Färbung und der trüben Beschaffenheit der Krystalle.

Ebenso, wie in dem entsprechenden Abschnitte unter a. S. 370 für die grossen, einzeln gut fassbaren Krystalle beschrieben, wurden hier Aggregate von farblosen und gefärbten Krystallen in Klein'sche Lösung eingebettet und mikroskopisch untersucht. Es fanden sich hier alle Erscheinungen, wie bei den durch Diffusion entstandenen Krystallen. Es sind somit hier auch die Beziehungen zwischen Färbung, Einschlüssen und Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle wie oben S. 373 angegeben.

#### Die Färbung der Krystalle in Thoulet'scher Lösung.

Wegen der Kleinheit der Krystalle war keine Möglichkeit vorhanden, die innig vermengten und aneinander gewachsenen farblosen und gefärbten Krystalle mittelst der Thoulet'schen Lösung zu trennen, und somit konnten auch die specifischen Gewichte dieser beiden Gruppen von Krystallen nicht bestimmt werden. Trotzdem wurden die Krystalle in der genannten Lösung gekocht, um die etwaigen Farbenreactionen zu beobachten. Die »farblosen« Krystalle nahmen hierbei nur eine schwach gelbliche Farbe an. Die »ge-

färbten« Krystalle wurden jedoch gleichmässig und einheitlich ausgesprochen braun und zeigten einen Pleochroismus in der Weise, dass  $o$  = hellbräunlich und  $e$  = tiefbraun. Wässeriges Ammoniak in der oben S. 374 angegebenen Weise zugefügt, stellt die ursprüngliche Färbung wieder her. Die ursprüngliche Färbung tritt meist sofort wieder ein, seltener entsteht zunächst eine sehr schwache violette Färbung sowohl der »farblosen« als auch der »gefärbten« Krystalle, welche sehr rasch verschwindet bezw. der ursprünglichen Färbung Platz macht. In diesem Verhalten zur Thoulet'schen Lösung sind einige Unterschiede zu dem Verhalten des in a. geschilderten Farbstoffes enthalten.

### c. Ergebnisse.

1. Wie bereits von natürlichen Vorkommen her bekannt ist, vermag der Kalkspath (voraussichtlich das Calciumcarbonat im Allgemeinen) auch mit sehr geringen Mengen von einigen ihm nicht isomorphen Substanzen Mischkrystalle zu bilden. Bisher sind derartige Mischungen nur für den Fall nachweisbar, dass die sich beimischende Substanz ein sogenannter Farbstoff ist (S. 366).

2. Die Aufnahme eines Farbstoffes erfolgt nicht immer gleichmässig bei allen Krystallen derselben Krystallisation. Vielmehr vermögen von gleichzeitig in derselben Lösung unmittelbar neben einander entstehenden Krystallen die einen sich von einer Färbung völlig frei zu halten, während die anderen relativ grosse Mengen Farbstoff in sich auflagern (S. 374).

3. Eine Beeinflussung der Krystallform ist in den hier beschriebenen Fällen durch die Aufnahme von Farbstoff nicht eingetreten.

4. Die gefärbten Krystalle haben in den oben beschriebenen Fällen eine grosse Menge Kohlensäurebläschen (oder dergleichen) in sich aufgenommen, während die gleichzeitig entstandenen farblosen Krystalle von Einschlüssen nahezu bezw. völlig frei sind (S. 370 und 376).

5. Die gefärbten, einschlussreichen Krystalle zeigen eine Wachstumsgeschwindigkeit, welche diejenige der zugleich entstehenden farblosen, einschlussfreien Krystalle bedeutend übertrifft (S. 368 und 374).

Tharand, mineralogisches Institut der königl. Forstakademie,  
Januar 1895.

---

## Theil IV.

### Die von Gustav Rose dargestellten und als Aragonit beschriebenen garbenförmigen und dergl. Aggregate sind durch den Einfluss diluter färbender Substanzen zerfaserte Kalkspathkrystalle.

(Hierzu Tafel VII.)

Inhalt: a. Rose's Beschreibung des von ihm dargestellten Aragonites. S. 378. — b. Rückblick auf die Wiederholung von Rose's Verdunstungsversuchen. S. 384. — c. Wiederholung von Rose's Diffusionsversuchen. Versuche 52—54. S. 383. — d. Garbenförmige und dergl. Aggregate von Calciumcarbonat. S. 388. — e. Vergleichung der im Theil III beschriebenen mit der hier unter d. abgehandelten diluten Färbung des Kalkspathes. S. 404. — f. Discussion von Rose's Versuchen mit verdünnten Lösungen. S. 402. — g. Ergebnisse. S. 403.

#### a. Rose's Beschreibung des von ihm dargestellten Aragonites.

In seinen umfangreichen Abhandlungen über die Ursachen der Bildung des Kalkspathes und des Aragonites giebt Gustav Rose\*) zwei Bildungsvorgänge von Calciumcarbonatkrystallen an, bei denen entweder neben Kalkspath oder, in besonderen Fällen, ausschliesslich Aragonit entsteht, während gewöhnlich ausschliesslich Kalkspath auskrystallisirt. Diese beiden Vorgänge sind: Ausscheidung bei höherer Temperatur und Ausscheidung aus verdünnteren Lösungen. Der bei diesen beiden Vorgängen entstehende Aragonit wird von Rose sehr verschieden beschrieben.

Von dem bei höherer Temperatur entstehenden Aragonit giebt der genannte Autor folgende Schilderung\*\*): »Sie (d. h. die Aragonitkrystalle) erscheinen gewöhnlich als etwas bauchige sechsseitige Säulen, oder als sehr spitze und sechsseitige Doppelpyramiden, wie manche Krystalle des Saphirs; zuweilen aber auch als einfache Pyramiden, so dass sie an beiden Enden verschieden krystallisirt sind«. Durch Eingiessen heisser Calciumchloridlösung in heisse Ammoniumcarbonatlösung (aber nicht bei umgekehrtem Verfahren) erhielt Rose eine reine Krystallisation der für Aragonit

\*) Vergl. in Theil I der vorliegenden Abhandlung, diese Zeitschr. 21, 235 u. 237.

\*\*) Pogg. Ann. 1837, 42, 357.

gehaltenen Krystalle und fand seine Annahme durch das specifische Gewicht derselben, welches 2,949 betrug, bestätigt. In einer späteren Abhandlung giebt Rose die auf Taf. VII, Fig. 4 wiedergegebene Abbildung der durch Eindampfen einer Calciumbicarbonatlösung erhaltenen Krystallisation. Bei den oftmals von mir angestellten Wiederholungen des letzteren Versuches habe ich stets ebenfalls die in Fig. 4 dargestellten Gebilde erhalten, nur die relativen Mengen der einzelnen Formen zeigen einige Schwankungen. Unter Anwendung einer Thoulet'schen Lösung vom specifischen Gewichte 2,900 gelang es bei genügender Constanz der Temperatur \*) aus derartigen Niederschlägen die für Aragonit gehaltenen spiessigen Krystalle zu isoliren, was in Uebereinstimmung mit Rose's unmittelbarer Feststellung des specifischen Gewichtes die Zugehörigkeit dieser spiessigen Krystalle zum Aragonit völlig beweist. — Die sternförmigen Wachstumsformen haben mindestens annähernd dasselbe specifische Gewicht wie der Kalkspath.

Durchaus abweichend von den in Fig. 4 dargestellten spiessigen Aragonitkrystallen sind jene »Aragonitkrystalle«, welche sich aus verdünnteren Lösungen ausscheiden sollen \*\*). Wie bereits in den Theilen I und II der vorliegenden Abhandlung zu erwähnen war, führte Rose bei seinen Versuchen mit »verdünnteren« Lösungen die Bildung von Calciumcarbonat zum Theil durch Wechselersetzung diffundirender Salze, zum Theil durch Verdunsten von Calciumbicarbonatlösungen herbei.

Es sei erlaubt, den hauptsächlichsten der eben erwähnten Diffusionsversuche mit Rose's eigenen Worten zu schildern \*\*\*): »In zwei Kolben von 4 Zoll Höhe wurden geringe Mengen von geglühtem kohlen-sauren Natron in den einen und geglühtem Chlorcalcium in den anderen gethan, dieselben langsam mit Wasser gefüllt und mittelst eines Platindrahtes, dessen beide Enden um die Hälse der Kolben geschlungen waren, so an einen 6 Zoll hohen Cylinder gehängt, dass sich der eine Kolben an der inneren Seite, der andere an der Aussenseite des Cylinders befand. Dieser Cylinder wurde darauf in einen grösseren 9 Zoll hohen Cylinder gestellt, an dessen Boden eine Glasplatte gelegt war, nun erst der innere Cylinder mit Wasser, das man ganz langsam an die Wand desselben hinablaufen liess, und dann ebenso der äussere Cylinder mit Wasser gefüllt und dieser dann mit einem Glasdeckel bedeckt. Die beiden Salze lösten sich in dem Wasser wohl schnell auf, das Chlorcalcium fast augenblicklich, wobei sich eine Menge Blasen an der inneren Wand des Kolbens bildeten. So blieb der Cylinder mehrere Jahre stehen, ehe er untersucht wurde, in

\*) Vergl. hierüber weiter unten S. 393 ff.

\*\*\*) Ueber den Begriff »verdünntere Lösungen« vergl. in Theil II, diese Zeitschr. 22, 212 ff.

\*\*\*) Monatsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1860, S. 575 ff.

welcher Zeit sich sowohl auf der Oberfläche des Wassers, als auch auf dem Rande und dem inneren oberen Theile des inneren (ursprünglich das Natriumcarbonat enthaltenden) Cylinders, auf seinem äusseren Fusse und der Glasplatte am Boden ein dünner Absatz von kohlenurem Kalk gebildet hatte, der aus prismatischen Krystallen bestand, die unter dem Mikroskope betrachtet durch ihre Form sich sogleich als Aragonit zu erkennen gaben. An der Oberfläche des Wassers waren sie bündelartig gruppirt, an den Seiten des inneren Cylinders garbenförmig, wie dies bei dem natürlichen Aragonit häufig und bei dem Aragonit in dem Harn der Kaninchen (Taf. VII, Fig. 2)\*) gewöhnlich vorkommt. Es hatte sich also hier Aragonit bei gewöhnlicher Temperatur gebildet.«

Die in Fig. 2 dargestellte Krystallisation beschreibt Rose an anderem Orte folgendermassen\*\*): »Nicht selten waren die Krystalle spindelförmig, und mehrere derselben unter schieferm Winkel durcheinander gewachsen, wie bei a; zuweilen waren die Krystalle ganz faserig und bündelartig zusammengruppirt und in der Mitte zusammengedrückt, wodurch die Gruppen ein garbenförmiges Aussehen erhielten (b), in einigen Fällen auch kugelig zusammengehäuft.« Dass die garbenförmigen Aggregate aus einem klaren Mittelstücke und aus dunkleren Endigungen bestanden, erwähnt zwar Rose nicht, es geht dies jedoch aus der Fig. 2 sehr deutlich hervor.

Bei einem zweiten und einem dritten Diffusionsversuche wandte Rose\*\*\*) an Stelle von zwei Kölbchen zwei beinahe  $\frac{1}{2}$  Zoll grosse Cylinder, sowie solche Mengen der beiden Reagentien an, welche ungefähr derjenigen »der Grösse dreier Erbsen« bzw. »der Grösse einer Erbse« entsprachen. Da diese Versuche bereits nach  $\frac{1}{2}$  bzw. 6 Wochen unterbrochen wurden, so war die Umsetzung der Reagentien bei Weitem noch nicht vollendet. Beide Versuche ergaben neben Aragonit noch Kalkspath. Bei dem zweiten Versuche ist, wie bei dem ersten, nur von Büscheln von Aragonit die Rede. Bei dem dritten Versuche wird jedoch erwähnt †): »die ersteren (d. h. die Aragonitkrystalle) waren oben (an dem ursprünglich das Natriumcarbonat enthaltenden Cylinder) büschelförmig gruppirt, nach unten meistens einzeln aufgewachsen, und sechsseitige Prismen, die an den freien Enden theils in eine Spitze ausliefen, theils von einer Zuschärfung begrenzt zu sein schienen; theils waren sie auch zu dreien rechtwinklig, wie es schien, durcheinander gewachsen.« Ausserdem werden noch bei dem zweiten Versuche Scheibchen aus Calciumcarbonat ††), sowie das Auftreten eines

\*) Rose verweist an dieser Stelle selbst auf jene Figur.

\*\*) Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1858, S. 404.

\*\*\*) Monatsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, S. 576 u. 578.

†) Rose, a. a. O. S. 578.

††) Ueber dergleichen Scheibchen gedenke ich im Theil V zu berichten.

Niederschlags von Priestley'scher Materie\*) und die Bildung von Schimmel erwähnt. — Fernere Diffusionsversuche hat Rose nicht angegeben.

Die zweite Reihe der Versuche Rose's, jene, in welcher Calciumcarbonatkrystalle durch Verdunstung von Bicarbonatlösungen dargestellt wurden, lieferte ebenfalls Aragonit, »der sich in kleinen prismatischen, büschel- oder garbenförmig zusammengehäuften Krystallen auf den Rhombödern des Kalkspathes ansetzt« (\*\*). Nur bei der Verdunstung von Tropfen von verdünnter Calciumbicarbonatlösung auf einer Glasscheibe erhielt Rose neben anderen Gebilden Aragonit »in kleinen Stäben« (\*\*\*)).

Für keine der aus »verdünnten« Lösungen erhaltenen Aragonitkrystallisationen erbringt Rose etwa durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes, durch Nachweis einer wohlbestimmbaren Krystallform oder dergleichen den Beweis der Richtigkeit seiner Bestimmung. Die Auffassung dieser Krystallisationen als Aragonit beruht vielmehr nur darauf, dass die betreffenden Gebilde weder Grundrhomböeder des Kalkspathes noch Scheibchen sind. Mit Ausnahme vereinzelter Fälle wird die Bildung von büschel- und garbenförmigen Aggregaten, wie solche Fig. 2 darstellt, als für den Aragonit charakteristisch hervorgehoben.

### **b. Rückblick auf die Wiederholung von Rose's Verdunstungsversuchen.**

Als ich vor vier Jahren die Untersuchung des Einflusses der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates begann, habe ich von Anfang an jeden der zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche, bei welchem eine Calciumbicarbonatlösung verdunstete, ausnahmslos bis zur vollständigen Zerlegung dieses Salzes durchgeführt †). Hierbei war im Anschluss an die Angaben Rose's die Erwartung massgebend, dass in Folge der durch die fortschreitende Zerlegung des Calciumbicarbonates zuletzt eintretenden Krystallisation aus »verdünntester« Lösung Aragonit entstehen würde. Allein in keinem Falle traten büschel- oder garbenförmige Krystallisationen bzw. anderweitige Aragonitbildungen auf. Nachdem mehr denn hundert Versuche mit zusatzfreien und verschiedene Zusätze

---

\*) Unter Priestley'scher Materie verstand man grüne, bisweilen etwas schleimige Ueberzüge auf feuchter Erde, Steinen, Bretterwänden und an der Innenwand von Gefässen, in welchen Wasser lange Zeit unter der Einwirkung des Lichtes und der Luft gestanden hat. Diese Priestley'sche Materie besteht aus etwa 0,01 mm grossen und kleineren einzelligen Algen und aus Infusionsthierchen. Vergl. Leunis, Synopsis der Pflanzenkunde. Dritte Auflage. 1886, 3, 189.

\*\*) Rose, a. a. O. S. 580.

\*\*\*) Rose, a. a. O. S. 582.

†) Vergl. Theil II, S. 219.

enthaltenden Lösungen in dieser Hinsicht gleichmässig verlaufen waren, erschien mir nur eine Wiederholung der Rose'schen Versuche geeignet zu sein, den Widerspruch zwischen den nach Rose's Angaben zu erwartenden und den wirklich eingetretenen Erscheinungen aufzuklären.

Da Verdunstungsversuche mit zusatzfreien Lösungen den Einfluss der »Verdünnung« von allen Nebenwirkungen frei zeigen, während bei Diffusionsversuchen noch die Einwirkung des sich bei denselben durch Wechselerzersetzung bildenden Lösungsgenossen in Betracht zu ziehen ist, so untersuchte ich vor zwei Jahren in einer besonderen Versuchsreihe zunächst die durch Verdunstung verdünnter Lösungen von Calciumbicarbonat entstehenden Krystallisationen, wörtüber ich im zweiten Theile dieser Abhandlung näher berichtet habe. Es entstand bei diesen Versuchen nur Kalkspath in der (gar nicht oder nur wenig an den Randecken modificirten) Form des Grundrhomboëders. Ausser dieser Form wurden neben den hin und wieder auftretenden Scheibchen\*) anderweitige Gebilde, insbesondere büschel- oder garbenförmige Aggregate nicht aufgefunden. Hierdurch wurde bewiesen, dass die Verdünnung einer Lösung von Calciumbicarbonat ohne Einfluss auf die Entwicklung der einen oder der anderen Modification des Calciumcarbonates ist.

Der Versuch Nr. 54 der eben erwähnten Versuchsreihe zeigte im Besonderen, dass selbst aus einer Lösung von Calciumcarbonat in [möglichst] kohlenstoffsaurem Wasser ausschliesslich Kalkspath auskrystallisirt. Wenn nun, wie Rose angiebt, aus der Wechselerzersetzung von sehr geringen Mengen von Calciumchlorid und Natriumcarbonat wenigstens zum Theil Aragonit hervorgeht, so könnte die Bildung des Aragonites nur durch den Einfluss des sich bei der Umsetzung bildenden Natriumchlorides verursacht werden. Dem entgegen beweisen jedoch die im ersten Theile dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche Nr. 5, 6, 25 und 26, dass das Natriumchlorid als Lösungsgenosse des Calciumcarbonates bedingt, dass das letztere ausschliesslich als Kalkspath auskrystallisirt, welcher je nach den näheren Umständen durchgehends die Combination  $R. - mR$  darstellt oder ein Gemenge der Formen  $R. - mR$  und  $R$  bildet. Es stehen somit die bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchungen mit den Angaben Rose's über seine Diffusionsversuche im Widerspruch.

Um sowohl diesen Widerspruch aufzuklären, als auch vielleicht die von Rose beschriebenen büschel- und garbenförmigen Aggregate hierbei aufzufinden, habe ich die von Rose mitgetheilten Diffusionsversuche nunmehr ebenfalls wiederholt.

---

\*) Vergl. Theil II, S. 249 und oben S. 380 Anmerkung ++).

### c. Wiederholung von Rose's Diffusionsversuchen. Versuche 52—54.

Da die Möglichkeit der Bildung von Kalkspath durch Wechselersetzung von Calciumchlorid und Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur durch Rose's zweiten und dritten Diffusionsversuch bereits erwiesen worden ist, so haben die vorliegenden Versuche nur den Zweck, jene Umstände aufzufinden, unter welchen durch die erwähnte Wechselersetzung der soeben begründeten Erwartung entgegen Aragonit entsteht. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde bei den Versuchen 52—54 gleichmässig erstrebt, die Verhältnisse des ersten Rose'schen Versuches inne zu halten, also jenes Versuches, bei welchem das Calciumcarbonat ausschliesslich als Aragonit auskrystallisirte. Mit den hierbei gewonnenen Erfahrungen lässt sich dann die Nothwendigkeit, auch die anderen Versuche zu wiederholen, beurtheilen.

#### Ausführung der Versuche.

Wie bei den Diffusionsversuchen 3—4 wurden auch bei denen 52—54 die Reagentien in äquivalenten Mengen angewendet.

Aus der unter a. gegebenen Uebersicht von Rose's Diffusionsversuchen ist zu folgern, dass bei dem ersten, nur Aragonit liefernden Versuche die nicht näher angegebenen Mengen der Reagentien weniger als »die Grösse einer Erbse« betragen. Ein erbsgrosses Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium wiegt ca. 0,2 g. Bei dem Bestreben, Rose's ersten Versuch zu wiederholen, müssen daher einerseits noch geringere Quantitäten angewendet werden. Da ferner 1 Liter (möglichst) kohlenstoffsaurefreies Wasser 0,035 g Calciumcarbonat auflöst, und die Menge des von Rose angewendeten Wassers, nach der Grösse der Gefässe geschätzt, sehr nahe 2 Liter betragen hat, so muss die anzuwendende Substanzmenge andererseits 0,07 g immerhin noch um Einiges übersteigen. Es wurden daher drei Versuche ausgeführt, deren Reagentien je 0,14 g (Versuch 52), 0,12 g (53) und 0,15 g (54) Calciumcarbonat äquivalent waren.

Um die von Rose angegebene Versuchsordnung inne zu halten, wurde folgendermassen verfahren. Auf die Böden von Glaszylindern von 220 mm äusserer Höhe und 120 mm lichter Weite wurde je eine genau passende kreisrunde Glasscheibe gelegt. Die anderenfalls eventuell auf dem Boden entstehenden Krystallisationen siedeln sich in Folge dessen auf der Glasscheibe an und können auf der letzteren, nachdem dieselbe nach Beendigung des Versuches wieder aus dem Cylinder herausgenommen worden ist, mikroskopisch untersucht werden, ohne dass der Cylinder zertrümmert werden müsste. Auf diese Glasscheibe wurde möglichst peripherisch ein kleinerer Cylinder von 150 mm äusserer Höhe und 55 mm lichter Weite

gestellt. Die Reagentien wurden in zwei gleiche, 90 mm hohe, völlig erfüllt 45 ccm fassende Kölbchen gegeben, deren Hälse 15 mm lichte Weite aufwiesen. Um die oben angegebenen Quantitäten von chemisch reinem Calciumchlorid zu erhalten, wurde eine der gewünschten Menge Calciumchlorid äquivalente Menge selbsthergestellten Calciumcarbonates \*) in einem Platintiegel auf der analytischen Wage abgewogen, unter entsprechender Vorsicht in chemisch reiner Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft und mit Hilfe von je 40 ccm destillirtem Wasser in die Kölbchen übergeführt. Die Reaction dieser Lösungen war neutral\*\*). Auch die angewendeten Quantitäten Natriumcarbonat wurden in den Kölbchen in je 40 ccm destillirtem Wasser gelöst, damit nicht während des Versuches die bei der Auflösung aufsteigenden Luftbläschen Bewegungen im Wasser hervorriefen und hierdurch eine von der Diffusion unabhängige Platzänderung der Reagentien bewirkten. Das Kölbchen mit dem Calciumchlorid wurde stets in den kleinen Cylinder, dasjenige mit dem Natriumcarbonat dem letzteren möglichst entfernt auf die Glasscheibe gestellt. Dass die beiden Kölbchen nicht mit Platindrähten verbunden waren, dürfte nicht als wesentliche Abweichung von Rose's Versuchen aufzufassen sein. Hierauf wurden die Kölbchen, sowie die kleinen Cylinder vollständig und schliesslich die grossen Cylinder bis 1—2 cm unter ihren oberen Rand mit solcher Vorsicht mit Wasser gefüllt, dass eine mechanische Mischung der 40 ccm-Lösungen mit dem eingefüllten Wasser nicht eintrat. In dieser Weise wurde in jeden der (grossen) Cylinder genau 2 Liter bei Zutritt der Luft destillirtes Wasser mit 0,004 g geglühtem Rückstand im Liter eingebracht. Der Verschluss der (grossen) Cylinder wurde durch je eine matt geschliffene Glasscheibe bewirkt, welche auf dem ebenfalls matt geschliffenen oberen Rande der Cylinder aufruhete.

Aus den angegebenen Mengen der Reagentien und dem Volumen des Wassers folgt, dass das sich durch Wechselersetzung neben dem Calciumcarbonat als Lösungsgenosse bildende Natriumchlorid nur in einer mittleren Concentration\*\*\*) von 0,0005 (Versuch 52) bzw. 0,004 (53) bzw. 0,0025 (54) Grammäquivalent im Liter entstand.

Während des Verlaufes der Diffusion blieb das Wasser vollkommen klar. Lange Zeit konnte irgend welche Krystallisation nicht wahrgenommen

\*) Vergl. unter Versuch 2 in Theil I, S. 444.

\*\*\*) Der naheliegende Gedanke, dass Rose's geschmolzenes Calciumchlorid durch Calciumoxyd verunreinigt war, nebst besonderen Angaben Rose's haben mich zur Ausführung einer den Einfluss des Calciumoxydes feststellenden Versuchsreihe veranlasst. Der Einfluss des Calciumoxydes ist jedoch derartig von dem, was Rose bei seinen Diffusionsversuchen beschreibt, verschieden, dass ein solcher Einfluss bei demselben nicht vorgelegen haben kann. Dem Einfluss des Calciumoxydes auf die Krystallisation des Calciumcarbonates gedenke ich einen besonderen Theil zu widmen.

\*\*\*\*) Vergl. Theil I, S. 445.

werden. Nach neun Monaten bemerkte ich eine nur von einem gewissen Standpunkte aus sichtbare Krystallbildung in den Hälsen der ursprünglich mit Natriumcarbonat gefüllten Kölbchen. Da eine Veränderung an dieser nunmehr aufgefundenen Krystallisation nicht beobachtet werden konnte, so wurden die Krystallisationsapparate nach weiterem ein und einem halben Monat auseinander genommen. Hierbei stellte sich heraus, dass die Umsetzung der Reagentien durch Diffusion vollständig vollendet war. Die Temperatur hat während der Dauer der Versuche zwischen 5° und 20° C. geschwankt.

#### Die bei den Versuchen 52—54 entstandenen Krystallisationen.

Bei diesen drei Versuchen hatten sich ausschliesslich in den Hälsen der ursprünglich das Natriumcarbonat enthaltenden Kölbchen Krystalle gebildet. Selbst mit Hilfe der Lupe und, wo es anging, des Mikroskopes konnte keine weitere Krystallisation, auch nicht an der Oberfläche des Wassers, gefunden werden. Die auf die Böden gelegten Glasscheiben waren mit zahlreichen Bacterien bedeckt, welche mit den im Theil II auf S. 222 beschriebenen völlig übereinstimmten (und ebenfalls in Salzsäure unlöslich waren). An den übrigen Orten fehlten auch die Bacterien.

Das Auftreten der Krystalle in der Nähe des ursprünglich von dem Natriumcarbonat erfüllten Raumes, während gleichzeitig die Räume in der Nähe des ursprünglichen Ortes des Calciumchlorides krystallfrei sind, steht im auffälligen Gegensatze zu den durch Diffusion in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser entstandenen Krystallisationen. Die letzteren hatten sich ganz vorwiegend in und über jenem Raume abgeschieden, welchen ursprünglich die Calciumchloridlösung einnahm, während die entsprechenden Räume der Bicarbonatlösung weit zurückstanden\*). Dennoch ist dieser Unterschied im Auftreten der Krystalle leicht erklärlich. Bei denjenigen Diffusionsversuchen, bei denen mit Kohlensäure gesättigtes Wasser angewendet wird, verbreitet sich das zunächst entstehende, einigermaßen lösliche Calciumbicarbonat mittelst Diffusion durch die gesammte Lösung. Die Mengen Calciumbicarbonat, welche hierdurch in die verschiedenen Räume des Krystallisationsapparates gelangen, werden durch die Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanz in den einzelnen Räumen wesentlich beeinflusst. Da nun die eben erwähnten Löslichkeitsverhältnisse durch jene Substanzen bedingt werden, die bei Beginn des Versuches in den einzelnen Räumen gelöst worden sind, so findet hierdurch die Vertheilung der Krystallisationen bei Anwendung von Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, ihre Erklärung\*\*). Bei den Versuchen 52—54 kann jedoch bei der Abwesenheit von freier Kohlensäure

\*) Vergl. Theil I, S. 449.

\*\*\*) Vergl. Theil I, S. 483.

eine Verbreitung von Calciumcarbonat durch Diffusion nicht in merkbarer Weise erfolgen, so dass als Ausscheidungsort desselben nur der Raum seiner Bildung durch Wechselersetzung der diffundirenden Substanzen in Frage kommt. Von der Menge des sich in der Zeiteinheit bildenden Calciumcarbonates hängt es dann ab, ob dasselbe, wie bei einem meiner mit beträchtlichen Quantitäten ausgeführten Vorversuche\*), als feinsten Niederschlag zu Boden sinkt, oder, wie bei den vorliegenden Versuchen, an den zunächst gelegenen Unterstützungsflächen auskrystallisirt. Die Lage des Raumes, in welchem sich zwei gegeneinander diffundirende Substanzen begegnen, wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit derselben bestimmt. Es ist bisher zwar der Diffusionscoefficient von Calciumchlorid, aber wohl noch nicht jener von Natriumcarbonat unmittelbar festgestellt worden. Doch lässt sich aus den von Ostwald\*\*) angeführten Daten von Long und Marignac herleiten, dass der Diffusionscoefficient des Calciumchlorides das Dreifache desjenigen des Natriumcarbonates beträgt. Hiermit steht völlig im Einklange, dass bei den Versuchen 52—54 das Calciumchlorid bereits in dem Halse des Natriumcarbonatkölbchens anlangte, ehe eine zur Bildung von übersättigter Calciumcarbonatlösung genügende Menge Natriumcarbonat aus dem letztgenannten Kölbchen in die anderen Räume hinaus diffundirt war.

Die Krystallisation in den Hälsen der ursprünglich das Natriumcarbonat enthaltenden Kölbchen beginnt bei dem Versuche 52 ca. 12 mm, bei 53 ca. 6 mm und 54 ca. 4 mm unter dem oberen Rande des Kölbchens und reicht bei 52 ca. 40, bei 53 und 54 ca. 15 mm weit hinab. Die Durchschnittsgrösse, sowie die Massenhaftigkeit der Krystalle haben an der oberen Grenze der Krystallisation ihre Maxima und werden die Krystalle nach unten kleiner und spärlicher. Die Mindestgrösse der Krystalle beträgt bei allen drei Versuchen ca. 0,05 mm. Die bedeutendste Grösse erreicht jedoch bei dem Versuche 52 ca. 0,3, bei 53 ca. 0,4 und bei 54 im Allgemeinen ca. 0,6 mm, ausnahmsweise ca. 0,8 mm. Die Durchschnittsgrösse stellt sich bei den drei Versuchen gleichmässig ungefähr auf die Hälfte des Maximums. In Bezug auf ihre Form bilden die Krystalle ausschliesslich Grundrhomboëder, welche sich jedoch zum Theil in einer eigenthümlichen Weise entwickelt haben. Während im Falle eines unregelmässigen Wachstums bei der Krystallisation aus mit Kohlensäure gesättigtem Wasser wohl die Flächen der Grundrhomboëder zahlreiche im Wachstum zurückgebliebene krummflächige Theile besitzen, die Kanten jedoch tadellos entwickelt sind\*\*\*), wachsen bei den vorliegenden, in kohlensäurefreiem Wasser entstandenen Krystallisationen die Flächenmitten am raschesten, so dass an Stelle der

\*) Theil I, S. 444.

\*\*) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. Auflage. 1894, 1, 690 ff.

\*\*\*) Vergl. Theil I, Tafel X, Fig. 3.

Kanten bald breitere, bald schmalere unregelmässig krumme Flächen treten. Die Fig. 3 auf Tafel VII versucht eine Vorstellung von dieser Ausbildung zu vermitteln. Die weiss gelassenen Partien stellen die fehlerfreien Rhomboëderflächenstücke dar, die schraffirten Partien bedeuten die unregelmässig krummen Flächen. Zur Erleichterung der Vorstellung ist als Fig. 4 ein normal entwickeltes Rhomboëder in der gleichen Stellung gezeichnet worden. Bei dem Versuche 52 finden sich neben den an Zahl vorherrschenden Rhomboëdern mit abgerundeten Kanten nur wenige von tadelloser Entwicklung. Bei 53 werden die letzteren häufiger und bei 54 überwiegen die vollkommen ausgebildeten Individuen bedeutend über diejenigen mit abgerundeten Kanten. Irgend welche Combinationen konnten nicht aufgefunden werden.

Somit hatte sich nach Augenschein ausschliesslich Kalkspath gebildet. Um mich von der Richtigkeit des Augenscheines zu überzeugen, wurden von jedem der drei Kölbchen durch die gesammte Höhe der mit Krystallen besetzten Fläche in einer Breite von  $\frac{1}{2}$  cm die Krystalle ohne Ausnahme mit einem Messer abgehoben und das specifische Gewicht der letzteren in der im Theil I, S. 463 angegebenen Weise bestimmt. Bei einem Gewichte der Thoulet'schen Lösung  $s = 2,720$  schwammen nach einer halben Stunde sämtliche Krystalle. Bei  $s = 2,712$  schwebten nach einer halben Stunde sämtliche Krystalle unbeweglich in der Flüssigkeit. Bei  $s = 2,700$  waren am anderen Morgen sämtliche Krystalle zu Boden gesunken. Demgemäss beweist auch das specifische Gewicht die ausschliessliche Gegenwart von Kalkspath.

#### Folgerungen aus den Versuchen 52—54.

Das ausschliessliche Auftreten von Kalkspath bei den Versuchen 52—54 ist eine Bestätigung der Ergebnisse meiner früheren Versuche\*) und beweist, dass auch bei der Krystallbildung durch Diffusion die »Concentration« ohne Einfluss auf die Entwicklung der einen oder der anderen Modification des Calciumcarbonates ist. Es ist daher gegenstandslos, den zweiten und dritten Rose'schen Diffusionsversuch mit ihren besonderen Mengen der Reagentien zu wiederholen.

Dass sich bei den vorliegenden Versuchen der Kalkspath ausschliesslich als Grundrhomboëder ausgeschieden hat, während doch, wie bereits oben S. 382 erwähnt, die Gegenwart von Natriumchlorid auf die Entwicklung der Combination  $R. - mR$  hinwirkt, ist kein Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen. Die Einwirkung der Lösungsgenossen ist abhängig von ihrer Menge\*\*). Selbst bei der Gegenwart von 4 Grammäquivalent Natriumchlorid im Liter Lösung scheiden sich unter Umständen neben den

\*) Vergl. oben S. 382.

\*\*\*) Vergl. Theil I, S. 488 i. 4.

vorherrschenden  $R$ . —  $mR$  noch reine  $R$  aus. Bei der Gegenwart von 0,2 Grammäquivalent Natriumchlorid überwiegen unter Umständen bereits die reinen  $R$  über die Combinationen\*). Die bei den vorliegenden Versuchen auftretenden Mengen Natriumchlorid, im Maximum 0,005 Grammäquivalent, sind zu gering, um überhaupt einwirken zu können\*\*).

Ausserdem ist aus dem Verlaufe der Versuche 52—54 zu ersehen, dass die Krystallisationen, welche Rose bei dem entsprechenden Versuche erhalten hat, also die büschel- und garbenförmigen Krystalle, unmöglich von den von Rose angegebenen Versuchsbedingungen verursacht worden sein können, sondern dass anderweitige, von Rose übersehene Ursachen wirksam gewesen sind.

#### d. Garbenförmige und dergl. Aggregate von Calciumcarbonat.

##### Auffindung der garbenförmigen und dergl. Aggregate.

Nachdem, wie unter b. und c. berichtet, zahlreiche Versuche, welche zum Zwecke der Darstellung der büschel- und garbenförmigen Krystalle unternommen worden waren, diese Gebilde nicht geliefert hatten, traten dieselben völlig unvermuthet bei dem 247. Versuche\*\*\*) auf. Dies war um so überraschender, als ich bereits gefunden zu haben glaubte, dass unter den bei dem erwähnten Versuche vorliegenden Bedingungen sich Aragonit nicht zu bilden vermöchte. Da es sich durch die vorliegende Untersuchung herausgestellt hat, dass diese Gebilde völlig unabhängig von den absichtlich herbeigeführten Versuchsbedingungen entstanden sind, so möge hier gar nicht auf die letzteren eingegangen werden. In dieser Hinsicht sei auf den Theil VIII dieser Abhandlung verwiesen, in welchem ich diesen Versuch im Zusammenhange mit anderen näher zu beschreiben gedenke.

An dieser Stelle sei nur erwähnt, dass bei dem 247. Versuche an der Oberfläche der Lösung dreierlei Gebilde entstanden: Kalkspathkrystalle von der Form —  $mR$ .  $R$ , bündelartige, büschel- und garbenförmige Krystalle (s. Tafel VII, Figg. 5—8), sowie runde Scheibchen†). Die wohlausgebildeten Kalkspathkrystalle hatten eine Länge bis zu 0,2 mm und eine Breite bis zu 0,06 mm. Die garbenförmigen Aggregate waren bis zu 0,2 mm lang und an der schmalsten Stelle bis 0,025 mm breit. Der Durchmesser der Scheibchen betrug im Maximum ca. 0,8 mm. Die Durchschnittsmaasse erreichten bei

\*) Vergl. Theil I, S. 478 und 479.

\*\*) Auf Abhängigkeit der Wirkung der Lösungsgenossen von ihrer Menge gedenke ich im Theil VI dieser Abhandlung und später näher einzugehen.

\*\*\*) Es ist dies der 247. Versuch in der Reihenfolge des Beginnens derselben. Die Reihenfolge der Veröffentlichung der Versuche ist eine andere.

†) Es sind dies Gebilde von derselben Art, wie solche bereits oben S. 380 und S. 382 erwähnt werden mussten.

den Krystallen etwa die Hälfte, bei den Aggregaten etwa drei Viertel der angegebenen Abmessungen. Abgesehen von einem sich bei einem Theile derselben in geringsten Mengen beimischenden Farbstoff bestehen diese dreierlei Gebilde gleichmässig aus reinem Calciumcarbonat. Die Abwesenheit von Strontium und Baryum war durch sorgfältige Analyse von 5 g des Ausgangsmaterials vor der Ausführung des Versuches festgestellt worden, wie in den Theilen VII und VIII näher mitgetheilt werden wird.

Bei der nun folgenden Beschreibung der durch den 217. Versuch erhaltenen bündelartigen, büschel- und garbenförmigen Aggregate ist zu bedenken, dass diese Angaben sich nur auf ein einziges Vorkommen beziehen, also nur ein Beispiel für die eben erwähnten Gebilde, jedoch keine allgemeine Beschreibung derselben liefern.

#### **Auftreten der Aggregate.**

Das Verhältniss der Anzahl der wohlausgebildeten Kalkspathkrystalle, der Aggregate und der Scheibchen betrug etwa 20 4 1. Während die wohlausgebildeten Krystalle an keiner Stelle der die Oberfläche der Lösung bedeckenden Krystallhaut fehlten, waren die Aggregate und die Scheibchen höchst ungleichmässig zwischen den Krystallen vertheilt. Auf vielen je einige Quadratmillimeter grossen Flächenstücken fehlten die Aggregate und Scheibchen vollständig, auf anderen traten die letzteren beiden Arten Gebilde in bald geringerer, bald grösserer Menge auf, und auf einigen Flächenstücken befanden sich die Aggregate, jedoch kaum je die Scheibchen, in der Mehrzahl. Zwischen dem Auftreten der Aggregate und der Scheibchen war ein Zusammenhang nicht zu bemerken.

Die bedeutend überwiegende Mehrzahl der Aggregate ist auf wohlentwickelten Kalkspathkrystallen aufgewachsen. Diese letzteren schwimmen theils, wie in Fig. 5 dargestellt, einzeln auf der Oberfläche der Lösung, theils, was die Regel bildet, sind dieselben zu individuenreichen, an der Oberfläche des Wassers anhaftenden einschichtigen Aggregaten vereinigt. Neben den aufgewachsenen garbenförmigen und dergl. Aggregaten findet sich jedoch eine immerhin merkliche Anzahl derselben in freier Entwicklung vor. Die Figuren 6, 7 und 8 geben Beispiele hiervon. Sehr selten treten die letzterwähnten Aggregate für sich allein zu stets individuenarmen Aggregaten höherer Ordnung zusammen. Verwachsungen von Aggregaten mit Scheibchen wurden nicht beobachtet.

#### **Habitus der Aggregate.**

Bei einer Vergleichung der in den Figuren 5—8 dargestellten Aggregate mit Fig. 2 und den unter a. mitgetheilten Angaben Rose's entsteht unmittelbar der Gedanke an eine Identität dieser Gebilde.

Durch die von Rose angewendeten Bezeichnungen »bündelartige, büschel- und garbenförmige« Aggregate werden auch die hier vorliegenden Krystallisationen auf das beste charakterisirt. Ausschliesslich aus parallel verwachsenen faserähnlichen Individuen bestehende »bündelartige« Aggregate, wie Fig. 6 eines darstellt, wurden äusserst selten, jedoch sowohl aufgewachsen, als auch frei entwickelt angetroffen. Etwas häufiger, wenn auch sehr zurücktretend, sind solche Uebergangsformen zwischen Bündeln und Büscheln, wie Fig. 5d durch ein Beispiel andeutet. Weit aus die meisten Aggregate zeigten eine weitergehende Zertheilung der Endigungen, was dann stets mit einer bald geringeren, bald beträchtlicheren, der Zertheilung proportionalen Auseinanderbreitung der Fasern verbunden ist. Hierdurch verwandeln sich die Endigungen der Aggregate in räumliche Büschel, wie solche die Figuren 5a, b, c und 8 abzubilden versuchen. Bei dem Durchmustern von hunderten von Aggregaten fanden sich nach und nach Zwischenstufen, welche ermöglichen würden, eine Reihe zusammenzustellen, welche mit Aggregaten mit nur sehr wenig auseinander weichenden Fasern der Endigungen beginnt und durch Formen, welche sich von der vorhergehenden immer nur wenig unterscheiden, bis zu Aggregaten wie 5c führt. Dies spricht bereits sehr dafür, dass die verschiedenen zerfaserten und auseinander gebogenen Büschel Wachstumsformen derselben Substanz sind. Bewiesen wird diese Annahme dadurch, dass, wenn auch selten, Aggregate auftreten, deren Endigungen einen verschiedenen Grad der Zerfaserung aufweisen. Das auffälligste Beispiel dieser Art ist in Fig. 7 zur Darstellung gebracht worden. Die weitergehend zerfaserten Aggregate bilden aufgewachsen Rose's »büschelförmige« (Fig. 5a, b, c), frei schwimmend Rose's »garbenförmige« Aggregate (Fig. 8). Da nun diese letzteren die frei entwickelte Form der ganz bedeutend vorherrschenden weitergehend zerfaserten Aggregate darstellen, so habe ich dieselben als Repräsentanten der gesammten Formenreihe aufgefasst und in diesem Sinne in der Ueberschrift erwähnt.

#### Structur der Aggregate.

Da es sich bei den vorliegenden Aggregaten zum Theil um feinste Fäserchen handelt, so erschien die im Theil III, S. 370 beschriebene Anwendung von Klein'scher Lösung als Einbettungsmittel wegen der Angreifbarkeit des Calciumcarbonates durch dieselbe nicht recht am Platze zu sein. Ein Versuch mit  $\alpha$ -Bromnaphthalin liess in dieser auch sonst wegen ihres hohen Lichtbrechungsvermögens und ihrer hohen Siedetemperatur bei optischen Untersuchungen angewendeten Flüssigkeit eine Substanz erkennen, welche trockene Calciumcarbonatkryställchen bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten vollkommen benetzt und luftblasenfrei umschliesst. Es wurde daher diese letztere Flüssigkeit zur Einbettung verwendet.

Wie die Figuren 6—8 zeigen, bestehen die vorliegenden Aggregate in freier Entwicklung aus einem unregelmässig prismatischen Mittelstück und zwei sich zerfasernden Endigungen. Aufgewachsene Aggregate (Fig. 5) haften mit dem eben als »Mittelstück« bezeichneten Theile auf ihrer Unterlage und besitzen nur eine zerfaserte Endigung.

Die Mittelstücke erscheinen zwar an ihrer Oberfläche mehr oder minder wie aus einzelnen Fasern zusammengesetzt, doch sind dieselben völlig compact. Selbst bei Anwendung der besten mir zur Verfügung stehenden Objectivlinse mit einer Apertur = 1,2 und entsprechender Vergrösserung (bis nominell 1180fach\*) blieb ihnen diese Eigenschaft erhalten. Bei schwachen Vergrösserungen erwecken die Mittelstücke vielfach den Eindruck von schilfig entwickelten sechsseitigen Prismen. Mitunter blieb diese Aehnlichkeit auch bei stärkerer und stärkster Vergrösserung bestehen.

Die Endigungen der Bündel erwecken bei einer Apertur = 0,22 und einer einhundertfachen Vergrösserung den Eindruck, als ob dieselben aus ca. 10 Fasern beständen, welche 0,004—0,002 mm breit, nur selten noch breiter sind. In der gleichen Weise betrachtet werden an der im Gesichtsfelde gelegenen Peripherie der Büschel je nach der Auseinanderfaltung derselben die Spitzen von bis zu 50 dergleichen Fasern sichtbar. Bei Anwendung von Objectivlinsen mit grösserer Apertur ändern sich diese Bilder theilweise. Die Bündel bleiben fast unverändert, nur hin und wieder taucht eine früher nicht sichtbar gewordene schmälere Faser neu auf. Bei den Büscheln werden hingegen bei jeder Verbesserung des Auflösungsvermögens der mir zur Verfügung stehenden Mikroskope immer mehr Fasern sichtbar. Diese Erscheinung geht jedoch in zweierlei Weise vor sich. In der Regel treten bei stärkerem Auflösungsvermögen die 0,004—0,002 mm breiten Fasern immer deutlicher hervor und es erscheinen zwischen denselben noch zahlreiche fernere Fäserchen, deren Breite bis zu 0,0004 mm heruntergeht. In selteneren Fällen verschwinden jedoch bei stärkerem Auflösungsvermögen die bei schwachem Auflösungsvermögen vermutheten breiteren Fasern und es zeigen sich dann die Büschel ausschliesslich aus feinsten Fäserchen zusammengesetzt. Wie die äussere Beschaffenheit der compacten Mittelstücke der Aggregate andeutet und die unmittelbare Fortsetzung der faserförmigen Sculpturen derselben in losgelöste, sich abbiegende Fasern unmittelbar beweist, entstehen die Fasern zunächst durch Zerfaserung des compacten Mittelstückes. Werden durch Zertrümmerung eines Aggregates einzelne Fasern isolirt, so zeigen dieselben vielfach die Erscheinung der Gabelung bezw. Drei- und Viertheilung unter sehr spitzen

---

\*) Wegen der Beschaffenheit meiner Augen erblicke ich die mikroskopischen Bilder nur in 48 % jener Grösse, welche dieselben bei 250 mm Sehweite erlangen würden.

Winkeln, woraus eine fernere Zerfaserung der primären Fasern ersichtlich ist. Irgendwelche normalen Krystallflächen treten an den Fasern nicht auf.

Ausnahmsweise finden sich völlig vereinzelt oder zu wenigen beisammen stehend breitere oder schmalere und schmalste Fasern auf wohlausgebildeten Kalkspathkrystallen aufgewachsen. Es lässt sich kaum der Schluss von der Hand weisen, dass diese völlig identisch aussehenden, ebenfalls in verdünnter Salzsäure sofort löslichen einzelnen Fasern derselben Substanz angehören, wie die zugleich auftretenden, zu Aggregaten vereinigten Fasern.

#### **Färbung und Homogenität der wohlentwickelten Kalkspathkrystalle und der Aggregate.**

Die wohlentwickelten Kalkspathkrystalle und die Mittelstücke der Aggregate zeigen in Bezug auf die Färbung die gleichen Eigenschaften, während sich die faserigen Endigungen quantitativ abweichend verhalten.

Eingelegt in Wasser sind die Krystalle und die compacten Theile der Aggregate wasserklar. Die faserigen Endigungen erscheinen in dem gleichen Medium im durchfallenden Lichte in der Mitte schwärzlichgrau, an den Rändern trüb bräunlichgrau und im auffallenden Lichte durch Reflexion weisslich.

Bei einer Einbettung in Klein'sche Lösung oder in  $\alpha$ -Bromnaphthalin und bei Anwendung einer stärkeren Vergrößerung wird ersichtlich, dass die wohlausgebildeten Krystalle und die compacten Theile der Aggregate wohl allermeist, aber nicht ausnahmslos wasserklar sind. Stellenweise tritt eine hell bräunlichgraue Färbung in wolkiger Vertheilung auf. Diese Färbung ist meist nur äusserst schwach entwickelt. Nur an einigen unmittelbar an der Oberfläche der Krystalle und der compacten Theile gelegenen und zwar stets flächenförmigen Partien wird die Färbung beträchtlicher und ausgesprochen bräunlich. Die Färbung der durchgehends gefärbten Fasern giebt sich bereits bei einer Apertur = 0,83 völlig deutlich ausschliesslich als eine Steigerung der soeben beschriebenen Färbungen zu erkennen. Bei stärkstem Auflösungsvermögen des Mikroskopes geht der trüb graubraune Farbenton sowohl der einzelnen Stellen der Krystalle und der compacten Theile als auch der Fasern in ein reines helles Braun über, welches bei den stärkeren Fasern noch bei 1180facher Vergrößerung merklich hervortritt. Auch zeigen die stärkeren Fasern die dem oben erwähnten Verhalten der Krystalle und compacten Theile qualitative entsprechende Eigenschaft, nahe bezw. an der Oberfläche besonders intensiv gefärbte Partien zu besitzen. Das letztere wurde (bei den Fasern) in den Figuren 5—8 durch stärkere Conturen angedeutet, während die feinere Schraffur sowohl die feinsten Fäserchen als auch die Färbung annäherungsweise darzustellen versucht.

Selbst bei Anwendung der besten Linsen liessen sich weder in den

Krystallen und den compacten Theilen der Aggregate, noch in den zerfaserten Endigungen derselben winzige Einschlüsse irgend welcher Art auffinden. Es muss daher die Färbung als dilut bezeichnet und angenommen werden, dass der bei schwächerer Vergrößerung mit der Färbung verbundene Eindruck einer Trübung durch Lichtabsorption seitens des Farbstoffes bedingt wird. Bei stärkerer Vergrößerung fällt dann durch die Einstellung dünnerer Schichten und der geringer werdenden Sehtiefe der Eindruck der Trübung immer mehr weg.

Pleochroismus\*) war nicht wahrzunehmen.

Ein grösserer Einschluss von Mutterlauge, einem Staubtheilchen und dergl. findet sich nicht selten in den Krystallen und Aggregaten vor, ebenso haftet recht häufig diesen Gebilden ein Staubtheilchen oder dergl. äusserlich an.

#### **Verhalten der Aggregate zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen.**

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigen die compacten Theile der Aggregate (wie die wohlausgebildeten Kalkspathkrystalle) Weiss höherer Ordnung. Die Büschel sind viel zu stark gefärbt, um Polarisationsfarben erkennen zu lassen. Einzelne losgelöste Fasern liefern hingegen sehr lebhaft Polarisationfarben. Die compacten Theile der Aggregate sowie jede einzelne Faser löschen parallel ihrer Längsrichtung aus.

Wie leicht ersichtlich, lässt sich aus den soeben mitgetheilten, die Form und das optische Verhalten betreffenden Eigenschaften der Aggregate die Zugehörigkeit der letzteren zu einer der beiden Modificationen des Calciumcarbonates nicht ermitteln. Es ist daher erforderlich, noch eine fernere Untersuchungsmethode anzuwenden. Als solche empfiehlt sich die Bestimmung des specifischen Gewichtes.

#### **Möglichkeit der Bestimmung des specifischen Gewichtes sehr kleiner Körnchen mittelst Thoulet'scher Lösung.**

Bei den vorliegenden Untersuchungen machte sich wiederholt das Bedürfniss geltend, das specifische Gewicht von nur einige hundertel Millimeter grossen Körnchen zu bestimmen beziehungsweise derartige Körnchen nach ihrem specifischen Gewichte zu sondern. Dieses ist in folgender Weise mittelst Thoulet'scher Lösung möglich.

Die Thoulet'sche Lösung, in welcher die zu sondernden Körnchen suspendirt sind, wird zur Entfernung der den letzteren anhaftenden Luft nach vorheriger entsprechender Verdünnung anhaltend gekocht, dann auf

---

\*) Im vorliegenden Theile dieser Abhandlung wende ich den Begriff »Pleochroismus« in der Weise an, dass derselbe die Erscheinung, dass nur die Intensität der Absorption mit der Richtung wechselt, mit umfasst.

die Temperatur des Beobachtungsraumes abgekühlt, auf ein geeignet gewähltes specifisches Gewicht gebracht und in irgend einem Scheideapparate einen Tag lang hingestellt. Da selbst minimale Temperaturunterschiede die Thoulet'sche Lösung in eine solche Circulation versetzen, welche stark genug ist, Körnchen von der oben erwähnten Grösse mit auf und nieder zu bewegen, so hängt von der Constanz der Temperatur des Versuchsraumes das Gelingen der Sonderung vollkommen ab. Der Versuchsraum darf weder geheizt noch durch ein Fenster von der Sonne beschienen werden. Während des Winters stellt sich die nothwendige Constanz der Temperatur weit häufiger ein, als im Sommer. Nach einem Tage sind bei genügender Constanz der Temperatur sämtliche Körnchen je nach ihrem specifischen Gewichte theils am Boden, theils an der Oberfläche der Lösung versammelt. Dass so kleine Körnchen nach einem Tage noch wegen ihres specifischen Gewichtes in mittleren Höhen der Lösung schweben, kommt nur selten vor. Im Allgemeinen ist das Schweben von so kleinen Körnchen ein Zeichen, dass Strömungen in der Thoulet'schen Lösung eingetreten sind. Letzteres ist sogar ausnahmslos der Fall, wenn die Körnchen wolkenartig zusammengeballt sind. Man lässt daher Lösungen, in welcher noch Körnchen in mittleren Höhen schweben, besser noch einen Tag stehen. Ist eine vollständige Sonderung eingetreten, so werden die gesunkenen von den schwimmenden Körnchen getrennt. Die bei der Ausführung der Trennung etwa in Folge einer geringen Aenderung der Temperatur des Versuchsraumes seit der Ermittlung des specifischen Gewichtes der Lösung eingetretene minimale Aenderung des letzteren wird aus den von Goldschmidt angegebenen Daten ermittelt\*). Durch systematische Wiederholung der eben angegebenen Trennung bei veränderten specifischen Gewichten der Lösung kann das specifische Gewicht sehr kleiner Körnchen noch auf zwei Decimalen genau ermittelt werden.

Ehe ich in dieser Weise mir unbekanntes specifische Gewichte bestimmte, habe ich zur Prüfung der Brauchbarkeit dieses Verfahrens aus dem durch Kochen einer Lösung von Calciumbicarbonat entstehenden Gemenge von Kalkspath, Aragonit und Wachsthumformen des Calciumcarbonates reine Aragonitnadeln mit einem specifischen Gewichte  $> 2,90$  isolirt.

Da die zu untersuchenden Körnchen kein völlig gleiches specifisches Gewicht besitzen, so fallen bei den einzelnen Aufstellungen der Lösung nur gewisse Antheile der zur Untersuchung verwendeten Menge zu Boden. Die niedergefallenen Mengen wurden in einfachen Bruchtheilen abgeschätzt, wobei stets die gesammte im Scheideapparate befindliche Menge = 1 gesetzt wurde. Für die Mittheilung ist es jedoch weit geeigneter, die bei den ein-

\*) V. Goldschmidt, Ueber Verwendbarkeit einer Kaliumquecksilberjodidlösung bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. N. Jahrb. f. Min., Geol. u. s. w. 1884, 1, 479.

zelenen Scheidungen neu niederfallenden Mengen in Procenten der angewendeten Gesamtmenge auszudrücken. Indem ich die unmittelbar durch Schätzung gefundenen Werthe in solche Procente umrechnete beziehungsweise umrechnen werde, nehmen die Mittheilungen über derartige Bestimmungen des specifischen Gewichtes jene Form an, wie unten auf S. 398 zu ersehen ist. Wenn auch diese Angaben in Procenten durchaus keinen Anspruch auf beträchtliche Genauigkeit erheben können, so geben dieselben doch ein im grossen Ganzen zutreffendes und weit übersichtlicheres Bild der Ergebnisse der ausgeführten Sonderung, als eine Beschreibung durch Worte.

### **Beeinflussung der Färbung der wohlausgebildeten Kalkspathkrystalle und der Aggregate durch die Thoulet'sche Lösung.**

Sowohl die oben geschilderte, nur hin und wieder spurenweise vorhandene Färbung der wohlausgebildeten Kalkspathkrystalle und der compacten Theile der Aggregate als auch die intensive Färbung der Fasern wird durch das Kochen in Thoulet'scher Lösung in gleicher Weise und sehr intensiv verändert. Die mit der Färbung ursprünglich verbundene Trübung verschwindet vollständig und hiermit auch die graue Beimischung im Tone der Farbe. Nicht nur, wie vorher bei stärkster Vergrösserung, sondern bereits bei schwächster Vergrösserung ist die Farbe der Fasern ein klares Braun, welches im gewöhnlichen Lichte betrachtet bei schwacher Vergrösserung der Sepia entspricht und bei stärker werdender Vergrösserung in normaler Weise denselben Farbenton in abnehmender Intensität zeigt. Die Färbungen der Krystalle und der Mittelstücke der Aggregate sind bereits bei schwächerer Vergrösserung weniger intensiv. Ausserdem hat die Färbung einen höchst kräftigen constanten Pleochroismus angenommen, der in den Krystallen genau so ist, wie in den compacten Theilen der Aggregate, während die Fasern dieselben Farbentöne in stärkerer Intensität zeigen. Wenn wegen dieser grossen Aehnlichkeit bezw. Gleichheit der Erscheinungen die optische Orientirung der Aggregate in der Weise derjenigen des Kalkspathes gleichgesetzt wird, dass die Längsrichtung der Aggregate der Hauptaxe des Kalkspathes verglichen wird, so lässt sich der Pleochroismus folgendermassen beschreiben: In der gelblichen Thoulet'schen Lösung erscheinen an den gefärbten Stellen der Krystalle und der compacten Theile der Aggregate  $o$  = farblos,  $e$  = gelblich. In den Fasern wandeln sich die Farben bei einigen derselben von  $o$  = nahezu farblos durch gelblich bis  $e$  = braun. Andere hingegen zeigen dunklere Töne, bis schliesslich die Farbenübergänge von  $o$  = gelblich durch braun bis  $e$  = bräunlichschwarz die dunkelste Färbung darstellen. Als Seltenheit findet sich der Farbenwechsel  $o$  = nahezu farblos, dann gelblich, intensiv gelb, gelblichbraun, rein braun bis  $e$  = bräunlichschwarz.

Bei auffallendem Lichte verschwinden die Krystalle und die Aggregate in Thoulet'scher Lösung eingelegt ebenso wie bei der Einbettung in Klein'sche Lösung oder  $\alpha$ -Bromnaphthalin nahezu vollständig. Die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen sind ebenfalls die gleichen.

Um die starke Beeinflussung der Farbe der Krystalle und Aggregate durch die Thoulet'sche Lösung zu erklären, könnte zunächst daran gedacht werden, dass lediglich eine »aufhellende« Wirkung der Thoulet'schen Lösung vorliege. Allein hiergegen sprechen alle beobachteten Erscheinungen. Ganz abgesehen davon, dass bei der mikroskopischen Untersuchung keinerlei Poren der Krystalle und Aggregate aufgefunden werden konnten, welche sich mit der Trübung in Beziehung setzen liessen, so bliebe bei der Annahme einer bloss aufhellenden Wirkung der Thoulet'schen Lösung völlig unverständlich, warum nicht auch die anderen ebenfalls aufhellenden Flüssigkeiten, die Klein'sche Lösung und das  $\alpha$ -Bromnaphthalin, die gleiche Wirkung auf die Färbung ausüben. Ferner würde bei einer nur aufhellenden Wirkung der Thoulet'schen Lösung durchaus unverständlich bleiben, wie die ursprünglich nicht pleochroitische Färbung in eine so stark pleochroitische Färbung übergehen kann. Es bleibt nur die Annahme übrig, dass die Thoulet'sche Lösung mit dem Farbstoff in chemische Reaction getreten ist. Die hierzu nothwendige bezw. die hierdurch erwiesene Permeabilität des Krystallgefüges möge an dieser Stelle nicht näher erörtert werden.

Zur Auffindung eines ferneren Beweises für die chemische Umsetzung zwischen Farbstoff und Thoulet'scher Lösung wendete ich in der im Theil III auf S. 374 näher beschriebenen Weise Ammoniak als Reagens an. Bei Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniak verläuft die Reaction folgendermassen: Beim Herannahen dessich durch Diffusion verbreitenden Ammoniaks werden die gefärbten Stellen der Krystalle und der compacten Theile der Aggregate schwach himmelblau, während die Fasern eine höchst intensiv himmelblaue Farbe annehmen. Bei weiterem Hinzukommen von Ammoniak scheinen bei schwächerer Vergrösserung die schwach himmelblauen Partien zu verschwinden. In Wirklichkeit werden die hell himmelblauen Partien rein hellgrau, und sind daher bei schwacher Vergrösserung nicht auffällig. Die intensiv gefärbten Fasern werden jedoch rasch dunkler und schliesslich (bei durchfallendem Lichte) schwarz. Sehr häufig sind die dem Ammoniak-tropfen näher gelegenen Fasern desselben Büschels bereits blau, ja schwarz, während die abgewendeten noch braun sind. Die bei durchfallendem Lichte schwarz erscheinenden Fasern zeigen dieser Färbung entsprechend keinerlei Pleochroismus mehr. Bei auffallendem Lichte erscheinen die bei durchfallendem Lichte schwarz aussehenden Fasern leuchtend weiss. Es hat sich somit aus dem braunen Farbstoffe unter der Einwirkung des Ammoniaks eine opake weisse Substanz gebildet. Dies macht auch das Verhalten der zart

himmelblauen Partien der Krystalle und der compacten Theile der Aggregate erklärlich.

Bei Anwendung von wenig Ammoniak, am besten durch Hinstellen des Präparates und eines Tropfens Ammoniaklösung auf besonderem Objectträger unter eine Glocke, gelingt es leicht, die blaue Färbung als stationären Zustand zu erhalten. Die blaue Färbung ist in ihrer besten Entwicklung ebenso klar, wie die braune, und wie diese ebenfalls sehr stark pleochroitisch. Seltsamerweise zeigt jedoch dieser Pleochroismus den entgegengesetzten Sinn:  $o$  = zart bis höchst intensiv himmelblau,  $e$  = farblos bis zart himmelblau. Bei einer allmählichen Umwandlung des braunen in den blauen Farbstoff vermögen beide Stoffe in solchen Mengen neben einander zu existiren, dass jeder für sich eine intensive Färbung bewirkt. Dann ist  $o$  = himmelblau,  $e$  = braun. Auch dieser Zustand vermag sich bei ununterbrochener Einbettung in Thoulet'scher Lösung dauernd zu erhalten.

Werden die in Thoulet'scher Lösung irgendwie gefärbten Krystalle und Aggregate in Wasser gelegt, so verfärben sich dieselben sofort in's Graue, der Pleochroismus bleibt mit grauen Tönen noch eine Weile erhalten, nimmt jedoch ab und nach spätestens fünf Minuten ist (wenigstens für den Augenschein) die ursprüngliche (nicht pleochroitische) Färbung wieder hergestellt. — In Wasser eingelegte Krystalle und Aggregate erleiden durch Ammoniak keine Veränderung ihrer Färbung.

— Die dilute Färbung der Krystalle und Aggregate trat einmal ohne Pleochroismus auf, dann mit einem solchen, bei welchem  $o$  minder intensiv gefärbt erschien als  $e$ , und schliesslich mit einem solchen, bei welchem  $o$  den intensiveren Farbenton besass. Aehnliches haben auch O. Lehmann\*) und Retgers\*\*) bei ihren Versuchen, Krystalle künstlich dilut zu färben, beobachtet. Hieraus folgt, dass das Auftreten und die Art des Pleochroismus dilut gefärbter Substanzen nicht nur von der Molekularanordnung der letzteren, sondern auch von der Beschaffenheit des Farbstoffes abhängt. Ferner zeigt der oben beschriebene Pleochroismus  $o$  = himmelblau und  $e$  = braun, dass der Pleochroismus einer dilut gefärbten Substanz sehr wohl durch die gleichzeitige Gegenwart von zwei sich verschieden verhaltenden dilut färbenden Beimengungen bedingt werden kann. —

Für die vorliegende Untersuchung beweisen die Farbenreactionen der Krystalle und der Aggregate in der Thoulet'schen Lösung, dass sich zwischen dem Farbstoff und der Thoulet'schen Lösung, wie bereits oben angenommen, thatsächlich eine chemische Umsetzung vollzogen hat. Da

\*) O. Lehmann, Ueber künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern. Ann. d. Phys. u. Chem. 1894, **51**, 47.

\*\*) J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. VIII.—XXII. Ueber die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittelst organischer Farbstoffe. Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, **12**, 600.

durch dieselbe höchst wahrscheinlich den Krystallen und Aggregaten eine Quecksilberverbindung eingelagert worden ist, so ist zu vermuthen, dass die Krystalle hierdurch eine kleine Erhöhung ihres specifischen Gewichtes erfahren haben. Trotzdem wurde in Ermangelung eines besseren Unterscheidungsmittels zwischen Kalkspath und Aragonit die Scheidung nach dem specifischen Gewichte ausgeführt.

**Sonderung der bei dem 217. Versuche erhaltenen Krystalle, Aggregate und Scheibchen nach dem specifischen Gewichte.**

**Das specifische Gewicht der Aggregate ist dasjenige des Kalkspathes.**

Durch das Kochen in Thoulet'scher Flüssigkeit hatten sich fast sämtliche Verwachsungen zwischen verschiedenartigen Gebilden der Krystallhaut gelöst. Im Besonderen hatten sich die »Büschel« im Sinne Rose's nahezu ohne Ausnahme von ihrer Unterlage losgerissen und waren frei in der Flüssigkeit suspendirt. Es war daher zu erwarten, dass sich bei einer Verschiedenheit des specifischen Gewichtes die Aggregate von den übrigen Gebilden trennen würden.

Da nach Rose's Angaben zu erwarten war, dass die Aggregate aus Aragonit bestehen, so begann ich die Sonderung mit einem in der Mitte zwischen dem specifischen Gewichte des Aragonites und des Kalkspathes liegenden specifischen Gewichte der Thoulet'schen Lösung.

Das Ergebniss war folgendes

Specifisches Gewicht der Thoulet'schen Lösung	Der bei diesem Gewichte neu ausfallende Theil der ursprünglich suspendirten Menge, ausgedrückt in abgeschätzten Procenten	Bemerkungen
2,824	0	—
2,807	0	{ Weit unter 10/0 ist gesunken. Ausschliesslich Aggregate.
2,732	4	{ Aggregate und Scheibchen, keine Krystalle.
2,723	2	{ Krystalle, Aggregate u. Scheibchen in einem dem Augenschein nach der ursprünglichen Mengung gleichen Verhältniss.
2,714*)	3	
2,684	63	
2,636	25	
2,586	5	{ Gleichviel Krystalle u. Scheibchen. Nur sehr wenig Aggregate.
2,538	4	Ausschliesslich Scheibchen.

\*) Eingestellt war 2,712. Durch Temperaturänderung war das specifische Gewicht auf obigen Werth zurückgegangen.

Diese Sonderung zeigt dreierlei: Erstens, dass die Krystalle, Aggregate und Scheibchen ein sehr schwankendes specifisches Gewicht besitzen; zweitens, dass die specifischen Gewichte dieser drei Gebilde im Wesentlichen innerhalb derselben Grenzen schwanken; und drittens, dass nicht nur das Gewicht eines Theiles der Aggregate und Scheibchen, sondern auch dasjenige eines Theiles der Kalkspathkrystalle das normale specifische Gewicht des Kalkspathes (= 2,712) übertrifft.

Da den Scheibchen der Theil V dieser Abhandlung gewidmet werden soll, so mögen an dieser Stelle die Scheibchen des Weiteren ausser Acht gelassen werden.

Dass die wohlausgebildeten Kalkspathkrystalle und die Aggregate ein schwankendes specifisches Gewicht besitzen, wird durch die oben (S. 393) erwähnten grösseren Einschlüsse, angewachsene Stäubchen und dergl. vollkommen erklärt. Dass diese beiden Formen im grossen Ganzen das gleiche specifische Gewicht zeigen (und beide chemisch gleich sind), führt zu der Annahme, dass beide aus derselben Substanz, also Kalkspath, bestehen. Die entgegengesetzte Annahme, dass die Aggregate Aragonit sind, wird durch deren specifisches Gewicht durchaus widerlegt. Die dritte sich bei der Sonderung ergebende Erscheinung, dass etliche wohlausgebildete Kalkspathkrystalle und Aggregate ein specifisches Gewicht über 2,712 aufweisen, steht vollkommen mit deren Färbung und der Einwirkung der Thoulet'schen Lösung auf den Farbstoff in Einklang. Die hierbei in das Calciumcarbonat spurenweise eingelagerten Verbindungen (wohl Quecksilberverbindungen) haben zum Theil die eventuelle Gewichtsherabminderung durch Einschlüsse und dergl. mehr wie aufgewogen und den Krystall über sein normales Gewicht beschwert. Hiermit stimmt sehr gut überein, dass die weit stärker gefärbten Aggregate, obgleich ihre Zerfaserung wohl die Bildung von Einschlüssen begünstigen mag, doch noch höhere specifische Gewichte erreichen, wie der wohlauskrystallisirte Kalkspath.

Somit weisen die Ergebnisse der Sonderung darauf hin, die garbenförmigen und dergl. Aggregate als zerfaserte Kalkspathkrystalle anzusprechen.

#### **Die Ursache der Zerfaserung eines Theiles der Kalkspathkrystalle zu garbenförmigen und dergl. Aggregaten.**

Das ausnahmslos gleichzeitige Auftreten der intensiveren Färbung und der Faserbildung, welches oben S. 392 geschildert worden ist, weist unmittelbar darauf hin, dass die Einlagerung jener Substanz, welche die dilute Färbung bedingt, zugleich die Zerfaserung verursacht. Andere Autoren haben in letzterer Zeit bei Versuchen, Krystalle dilut zu färben, neben anderen Begleiterscheinungen der diluten Färbung ebenfalls Zerfaserung beobachtet. So berichtet O. Lehmann: Bei fortgesetzter Farbstoffbei-

mischung werden diese [d. h. durch die Farbstoffbeimischung bedingten] Structurstörungen sehr eingreifend und bewirken eine völlige Aufblätterung des Krystalles in dünne Lamellen oder Zerkleinerung (in sehr feine Trichiten \*). Retgers hat am Kaliumsulfat Folgendes wahrgenommen: »Mit zahlreichen Farbstoffen zeigt es deutlich Neigung zur Bildung nadelförmiger und faseriger Gebilde, die viel deutlicher gefärbt sind, als die Lösung selbst. Sie sind in ihrem Habitus abweichend von den compacten  $K_2SO_4$ -Krystallen. Wenn diese letzteren [in derselben Lösung] entstehen, so sind sie immer ungefärbt (\*\*). Dass nicht alle Kalkspathkrystalle sich gleichmässig gefärbt und zerfasert haben, stimmt mit dem Theil III, S. 377 unter c. 2. aufgeführten und der soeben citirten Erfahrung über die Aufnahme dilut färbender Pigmente durch Krystalle überein. Die in den stark gefärbten Fasern vorliegende relativ beträchtliche Anreicherung von Farbstoff wurde ebenso bei der im Theil III, S. 374 besprochenen Färbung angetroffen. Wenn die Aggregate als zerfaserte Kalkspathkrystalle betrachtet werden, so sind die compact gebliebenen Mittelstücke derselben als die entsprechenden Theile der allein vorhandenen Krystallform des Kalkspathes, der Combination eines vorherrschenden steilen negativen Rhomboëders mit dem Grundrhomboëder, also als das mittlere Stück eines steilen Rhomboëders anzusehen. Hiermit stimmt die einem sechsseitigen Prisma ähnliche Gestalt einiger compacten Theile der Aggregate sehr gut überein. Dass bei der Zerkleinerung der Endigungen auch die compact gebliebenen Mittelstücke ihre regelmässigen Krystallflächen mehr oder minder verloren und sich mit faserähnlichen Wülsten bedeckt haben, welche in freie Fasern der Endigungen übergehen, lässt sich recht wohl als eine durch die Zerkleinerung secundär bedingte Wachsthumerscheinung erklären.

Aus dem Bisherigen ergibt sich:

Die vorliegenden garbenförmigen und dergl. Aggregate sind Kalkspathkrystalle, welche in Folge einer beträchtlichen Aufnahme eines dilut färbenden Pigmentes zerfasert sind.

\*) O. Lehmann, a. a. O. S. 68.

\*\*) J. W. Retgers, a. a. O. S. 615. — Wenn Retgers an der oben citirten Stelle fortfährt: »Eine echte Farbstoffaufnahme . . . . tritt hier also nicht auf«, so soll dies vielleicht heissen: »Eine Farbstoffaufnahme ohne Structurstörungen tritt hier also nicht auf«. Denn weiter unten berichtet Retgers: »Hier war auch deutlich continuirlicher Uebergang von braunen in farblose Fasern zu sehen, so dass man hier wohl innige Farbstoffaufnahme annehmen muss. Die Fasern zeigen auch dieselben blassen Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nicols wie das reine Salz, so dass sie unzweifelhaft aus  $K_2SO_4$  bestehen. Um ausserdem sicher zu sein, dass die dichroitischen Fasern nicht dem Farbstoffe selbst zuzuschreiben sind, wurden die beiden braunen Farbstoffe in destillirtem Wasser gelöst und die Lösung verdunstet. Es entstanden hier durchaus nicht die dichroitischen Fasern. Letztere bestehen also sicher aus  $K_2SO_4$ .«

Die nur schwach gefärbten Partien in den wohlausgebildeten und den compacten Theilen der zerfaserten Krystalle beweisen, dass mindestens eine gewisse Menge des betreffenden Farbstoffes in die Raumeinheit des Krystalles eingelagert werden muss, ehe die zerfasernde Wirkung des Farbstoffes in Erscheinung tritt.

Als ursprünglicher Träger des Farbstoffes, welcher die oben besprochenen Färbungen hervorruft, ist mit völliger Sicherheit das mineralische Ausgangsmaterial\*), welches bei dem 217. Versuche angewendet wurde, anzusehen, wie im Theile VIII der vorliegenden Untersuchung näher erörtert werden wird.

#### **e. Vergleichung der im Theil III beschriebenen mit der unter d. abgehandelten diluten Färbung des Kalkspathes.**

Die soeben unter d. besprochenen gefärbten Aggregate liefern ein ferneres Beispiel für die im Theil III der vorliegenden Mittheilungen behandelte dilute Färbung des Kalkspathes.

In Bezug auf ihre Begleiterscheinungen zeigen jedoch diese Färbungen ein völlig verschiedenes Verhalten. Während die im Theil III beschriebenen Färbungen mit keinerlei Aenderungen der Krystallform verbunden waren, hingegen die Bildung zahlreicher Einschlüsse und ein beschleunigtes Wachstum hervorriefen\*\*), hat die hier erörterte Färbung die von ihr ergriffenen Krystalle zerfasert, im übrigen aber die Homogenität und die Wachstumsgeschwindigkeit nicht beeinflusst.

Die Verschiedenheit der Begleiterscheinungen der unter einander höchst ähnlichen trüb bräunlichen Färbungen wird wohl am besten durch die Annahme erklärt, dass dieselben von stofflich verschiedenen Substanzen hervorgerufen werden. Auch liegt kein zwingender Grund vor, von den gleichen Begleiterscheinungen der beiden im Theil III beschriebenen Färbungen auf die stoffliche Identität der diese beiden Färbungen verursachenden Substanzen zu schliessen. Vielmehr geht aus der oben citirten Abhandlung von O. Lehmann hervor, dass chemisch völlig verschiedene Farbstoffe recht wohl dieselben Beeinflussungen des Krystallwachstums hervorzurufen vermögen. Trotzdem können die beiden im Theil III erwähnten Färbungen recht wohl identisch sein.

Zu dem gleichen Ergebnisse führt die Betrachtung des Verhaltens der in Thoulet'scher Lösung eingebetteten Krystalle gegen Ammoniak. Die oben S. 395 mitgetheilte Umwandlung der anfangs entstehenden blauen

\*) Vergl. auch Theil III, S. 366, Einleitung.

\*\*) Theil III, S. 377, Ergebnisse 3—5.

Färbung in opakes Weiss unterscheidet den eine Zerfaserung bewirkenden Farbstoff scharf von den beiden anderen. Bei der Theil III, S. 374 ff. beschriebenen Färbung wird durch Ammoniak die ursprüngliche Färbung wieder hergestellt, wobei nur ab und zu ein flüchtiges Hindurchgehen durch einen bläulichen Farbenton erfolgt\*). Ein Ueberschuss an Ammoniak ändert hierin nichts. Möglicherweise rührt der vorübergehend auftretende blaue Ton von einer zur Zerfaserung zu geringen Beimengung des hier unter d. besprochenen Farbstoffes her, welcher sich spurenhafte neben dem vorherrschenden, seine ursprüngliche Beschaffenheit wieder erlangenden Farbstoff vorfindet. Die in Theil III auf S. 368 ff. abgehandelte Färbung unterscheidet sich von der in diesem Theile beschriebenen, abgesehen von dem Schwankenden der Farbenreactionen, sowohl durch entschieden mehr violette Farben\*\*), als auch dadurch, dass ein Ueberschuss an Ammoniak die violetten Töne nicht mehr ändert. Da Isländer Doppelspath in Thoulet'scher Lösung die gleichen Reactionen zeigt, während derselbe in farblosen Medien wasserklar ist und durch Ammoniak unverändert bleibt, so wird höchstwahrscheinlich diese Reaction überhaupt nicht von der die Färbung und das stärkere Wachsthum hervorrufenden Substanz bedingt, sondern von einer anderweitigen, wohl farblosen, wenn so gesagt werden darf, diluten Beimischung, deren Menge zu gering ist, um das Wachsthum der Krystalle in irgend einer Weise zu beeinflussen.

#### f. Discussion von Rose's Versuchen mit verdünnten Lösungen.

Als ich im zweiten Theile der vorliegenden Abhandlung auf S. 224 zu erklären versuchte, wie es möglich sei, dass Rose bei seinen Verdunstungsversuchen mit verdünnten Lösungen Aragonit erhalten zu haben angiebt, während thatsächlich nur Kalkspath entsteht, dachte ich an eine wirklich Aragonit bedingende Beimischung oder an eine Verwechselung von etwa zugegen gewesenem  $MgCO_3 + 3 aq$  mit Aragonit. Dieser Annahme entsprechend angestellte Versuche ergaben jedoch wohl Kalkspath mit Aragonit bezw. mit aragonitähnlichem dreifach gewässerten Magnesiumcarbonat, aber nichts, worauf Rose's Beschreibung von garbenförmigen und dergl. Aggregaten gepasst hätte. Deshalb schloss ich die Discussion mit den Worten: »Vielleicht werden künftige Versuche die (zuletzt) erwähnten Verhältnisse besser aufklären.«

Die vorliegenden Untersuchungen erlauben den Widerspruch zwischen Rose's und meinen Angaben nunmehr befriedigend zu erklären. Da einerseits, wie Theil II\*\*\*) und der Abschnitt c. dieses Theiles beweisen, bei

\*) Vergl. a. a. O. S. 376.

\*\*) Vergl. a. a. O. S. 374.

\*\*\*) Vergl. diesen Theil, Abschnitt b.

Fig. 1.

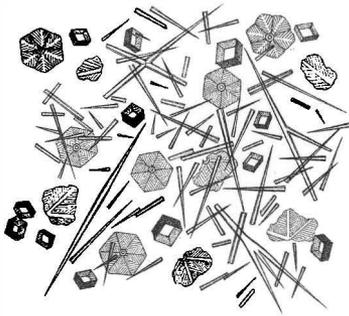


Fig. 2.



Fig. 3.

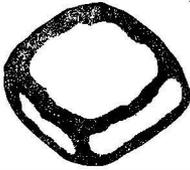


Fig. 5.

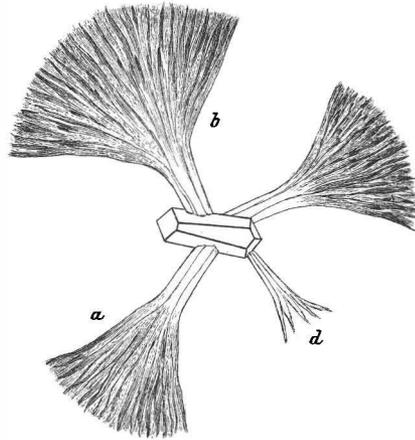


Fig. 4.

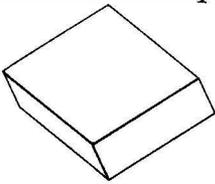


Fig. 8.

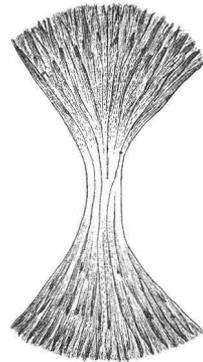


Fig. 7.

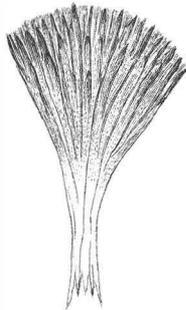


Fig. 6.

