Ueber die Bildung von Krystallen mit Kernen;
von *Hermann Kopp*.

Bei Krystallen zeigt sich bekanntlich nicht selten, daß sich darin ein Kern von der umgebenden Hülle nach Farbe oder Durchsichtigkeit unterscheiden läßt. Der Kern kann dieselbe Form oder eine andere zeigen, wie die ihn umgebende Hülle. Unter den Mineralien sind namentlich für den Flußspath viele hierher gehörige Fälle bekannt geworden. Da bei solchen Krystallen die Spaltungsrichtungen gleichmäßig sich fortsetzend durch die Hülle und den Kern gehen, ist die Ausbildung der Krystalle eine stetige gewesen. Die Krystallbildung hatte z. B. zuerst unter Umständen statt, wo Beimischungen in der Flüssigkeit, aus welcher die Krystallbildung vor sich ging, besondere Form und Färbung bedingten; nach Entfernung jener Beimischungen aus der Flüssigkeit oder dem Zutreten einer von solchen Beimischungen freien Flüssigkeit zu den erst gebildeten Krystallen lagerte sich die Hülle unmittelbar an den zuvor auskrystallisirten Kern an. Solche Krystallbildungen lassen sich leicht nachahmen; ein Octaëder von mittelst wenig Chromalaun amethystfarben gefärbtem gewöhnlichem Alaun überzieht sich z. B. bekanntlich in gesättigter Alaunlösung mit einer farblosen Hülle.

Weniger deutlich könnte auf den ersten Blick die Bildung solcher Krystalle erscheinen, wo Kern und Hülle so leicht von einander trennbar sind, daß man glauben, könnte, sie seien gar nicht zusammen verwachsen. Das ist bei den s. g. schalig zusammengesetzten Krystallen der Fall, wo sich oft die Hülle von dem Kern abheben läßt, und sich auch nicht selten noch ein feiner Staub zwischen Hülle und Kern findet.

Meine Aufmerksamkeit wurde diesem Gegenstand vor längerer Zeit durch die Untersuchung von Kalkspathkrystallen

zugewendet, welche auf einem Stück Kalkstein von Kleinsindeln bei Giefßen aufgewachsen waren. Die mehrere Millimeter großen Krystalle waren schlecht ausgebildet; sie zeigten vorherrschend 4R, an den Enden durch ein Scalenoëder mit rauhen Flächen zugespitzt. Bei der Ablösung von dem Kalkstein trennte sich leicht die äußere Masse des Krystalls von einem eingeschlossenen Kern, einem scharf ausgebildeten Scalenoëder + R³; dieser Kern war mit röthlichem Sediment überzogen. Ich habe später noch andere Kalkspathformen beobachtet, in welchen auch + R³ als leicht herauszunehmender Kern enthalten war.

Ein Flußspath aus Derbyshire in meiner Sammlung zeigt einen Würfel mit etwa 14^{mm} langen Kanten. Im reflectirten Lichte betrachtet scheint er einen Schwefelkieswürfel mit etwa 12^{mm} langen Kanten als parallel gestellten Kern eingeschlossen zu enthalten; im durchgelassenen Licht sieht man, daß die metallglänzende Substanz, welche im zurückgeworfenen Lichte wie ein Schwefelkieskrystall aussieht, nur sehr dünne Schichten bildet. Hier wurde ein Würfel von Flußspath mit einer fremdartigen Substanz, die sich darauf absetzte, überzogen, und dann fand eine neue Krystallisation von Flußspath statt, welche die Hülle zu jenem Kern abgab.

Solche Fälle könnten vermuthen lassen, die Krystallisationskraft könne auf einige Entfernung wirken. Das wäre allerdings dann der Fall, wenn ein schon gebildeter Kern die Lage sich aus einer Flüssigkeit ausscheidender Moleküle bedingte und diese symmetrisch gestellt um ihn sich anlagern liefse, ohne daß sie wirklich mit ihm zusammenwachsen.

Wenn auch Fälle, wie die oben angeführten, hierfür zu sprechen scheinen, ist eine solche Wirkung der Krystallisationskraft doch höchst unwahrscheinlich, und bei zahlreichen Versuchen, wo ich dem oben erwähnten natürlichen Vorkommen von schalig zusammengesetzten Krystallen ganz

entsprechende künstliche Producte darstellte, zeigte sich auch nie eine Erscheinung, welche, aufmerksam verfolgt, für eine solche Wirkung spräche.

Taucht man einen Alaunkrystall in mit ätherischem Alkannauszug gefärbte Collodionlösung, so überzieht er sich dann an der Luft schnell mit einer rothen Schichte. Legt man einen solchen, mit Collodion überzogenen Krystall in eine frisch gesättigte Alaunlösung, und überläßt diese der langsamen Verdunstung, so ist nach einiger Zeit der mit rothgefärbtem Collodion überzogene Alaunkrystall mit einer durchsichtigen Hülle von Alaun umkleidet. Man hat dann einen wohlausgebildeten Alaunkrystall mit rothem Kern, welcher, wenn man ein Eck des Octaëders mittelst einer feinen Säge abnimmt, die schalige Zusammensetzung vollkommen zeigt; die äußere Hülle läßt sich von dem rothen Kern ganz leicht abnehmen.

Doch findet hier keine Wirkung der Krystallisationskraft durch die Collodionschichte hindurch statt. Beobachtet man einen mit Collodion überzogenen Alaunkrystall, der in eine Alaunlösung gelegt wurde, welche für eine um einige Grade höhere Temperatur als die der Luft gesättigt wurde, so sieht man an einzelnen Stellen, wo die Collodionschichte offenbar den Krystallkern nicht vollständig deckt, namentlich an den Kanten, einzelne kleine Kryställchen sich anlegen. Diese wachsen und bilden Stäbe längs den Kanten des Kernkrystalls; von diesen Stäben aus überwächst der ganze Krystall und es bildet sich allmählig eine vollständige durchsichtige Hülle.

Eine Hülle kann somit um einen Kern sich ausbilden, welcher mit einer fremdartigen Substanz überzogen ist, wenn letztere auch nur an wenigen Punkten das unmittelbare Anwachsen einiger Krystallmoleküle an den eingeschlossenen Krystall gestattet. Die Hülle kann sich defswegen vollständig

und ganz regelmässig von diesen, zuerst zerstreut und in geringer Anzahl anwachsenden Kryställchen aus ausbilden, weil diese sämmtlich durch den eingewachsenen Krystall in parallele Stellung orientirt sind *). Die Zahl der Berührungspunkte zwischen Kern und Hülle, welche zur Ausbildung der letzteren nothwendig sind, ist so klein, dass dadurch bei der Trennung der Hülle von dem Kern kein bemerkbares Hinderniss hervorgebracht wird.

Man kann ebenso auch einen Würfel von Alaun mit roth-gefärbtem Collodion überziehen und in einer gewöhnlichen Alaunlösung mit einer Hülle überwachsen lassen. Man erhält ein farbloses Octaëder, welches einen rothen Würfel als Kern schalig eingeschlossen enthält. Der Kern scheint auch hier bei der Zerkleinerung des Krystalls mit der Hülle nicht zusammengewachsen zu sein; er ist es indess doch, freilich nur an sehr wenigen Punkten.

Ich will hier noch Einiges über die Bildung von Krystallen mit durchaus damit zugewachsenen Einschlüssen anführen.

*) Ohne Zweifel beruht auf ähnlichen Umständen die Bildung von Krystallen, welche eine grosse Menge fremder Substanz mechanisch beigemengt enthalten. Hierher gehörige Fälle sind nicht selten beobachtet worden; das bekannteste Beispiel ist das Vorkommen von Kalkspathkrystallen, welche grosse Mengen Quarzsand enthalten. Auch hier ist die Ausbildung grosser Krystalle dadurch möglich, dass von dem ersten Entstehen des Krystalls an sich alle Kalkspaththeilchen, die Sandkörner umschliessend, in paralleler Stellung an einander lagern. — Dass solche Krystalle Gemenge von zwei Substanzen sind, ist dann leicht zu erkennen, wenn die eine Substanz z. B. in Säuren leicht löslich ist, die andere nicht. Aber es können in derselben Weise Substanzen zusammenkrystallisiren, welche beide nur durch Flusssäure oder durch kohlensaures Natron aufschliessbar sind und wo die Analyse nur die Durchschnittszusammensetzung des mechanischen Gemenges ergeben kann. Es gereicht dem, was in der Lehre vom Isomorphismus sicher begründet ist, nicht zum Nachtheil, in solchen Fällen keine Erklärung für die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Form geben und keine wahrscheinlichen Formeln aufstellen zu können.

Es ist noch in der neueren Zeit behauptet, aber auch widerlegt worden, der cubische Alaun habe eine andere Zusammensetzung als der octaëdrische. Dabei stützte man sich auch auf die physikalischen Verschiedenheiten, die Undurchsichtigkeit des cubischen und die Durchsichtigkeit des octaëdrischen Alauns. — Aus mit etwas Kali versetzter Alaunlösung krystallisiren Würfel, die zuerst durchsichtig sind, beim Wachsen undurchsichtig werden. Letzteres rührt nicht allein davon her, daß etwas von dem Niederschlag, welcher sich in mit etwas Kali versetzter Alaunlösung beim Stehen an der Luft abscheidet, bei dem Wachsen der Krystalle mechanisch eingeschlossen wird, sondern in einer auf die Würfelflächen rechtwinkligen Richtung betrachtet ist der Alaun überhaupt oft weniger durchsichtig, als in einer auf die Octaëderflächen rechtwinkligen Richtung betrachtet. An Mittelkrystallen von Octaëder und Würfel sah ich öfters in der ersteren Richtung den Krystall vollkommen undurchsichtig, in der zweiten Richtung durchsichtig oder doch sehr stark durchscheinend. Wo man so den undurchsichtigen cubischen Alaun und den durchsichtigen octaëdrischen in Einem Krystall hat, beantwortet sich die Frage über eine etwaige Verschiedenheit der Zusammensetzung beider von selbst. Es ist mir auch nicht gelungen, einen Krystall von Alaun hervorzubringen, der als Hülle ein durchsichtiges Octaëder, als Kern einen undurchsichtigen Würfel zeige. Bei dem Wachsen eines undurchsichtigen Würfels von Alaun in einer gewöhnlichen Alaunlösung geht das Wachsen in der Art vor sich, daß die Krystallflächen stets eben bleiben, aber mit stetiger Verkleinerung der Würfelflächen; zuerst entsteht ein Würfel mit abgestumpften Ecken, dann der Mittelkrystall, dann das vorherrschende Octaëder, in welchem letztern aber kein würfelförmiger Kern deutlich zu sehen ist.

Anders wächst der Chromalaun auf einen Würfel von gewöhnlichem Alaun an. Der Chromalaun scheint nicht mit vorherrschenden Würfelflächen krystallisiren zu können. In einer bei sehr wenig erhöhter Temperatur gesättigten und langsam abkühlenden Chromalaunlösung überzieht sich ein Würfel von Thonerdealaun mit einer zahllosen Menge Octaëder von Chromalaun, welche seine Flächen rauh und mit kleinen Spitzen übersät erscheinen lassen. Alle diese Octaëder sind aber durch den Würfel zu paralleler Stellung orientirt und wachsen allmähig, bei dem Verdunsten der Chromalaunlösung, zu Einem regelmässigen Octaëder mit glatten Flächen zusammen, welches den Würfel von Thonerdealaun als Kern enthält; ein Durchschnitt parallel einer Würfelfläche zeigt ein weisses Quadrat (den Thonerdealaun) diagonal in ein dunkel violettes (den Chromalaun) eingeschlossen.

Es ist merkwürdig, dass Chromalaun und Thonerdealaun, welche als isomorphe Körper sich hinsichtlich der Krystallisationswirkungen ziemlich einerlei verhalten und einander ergänzend und vergrößernd krystallisiren, doch nur mit sehr geringer Cohäsion zusammenwachsen. Lässt man über ein Octaëder von Chromalaun, dessen Flächen mit Nichts Fremdartigem in Berührung kamen, eine Hülle von gewöhnlichem Alaun wachsen, so lässt sich diese leicht auf große Strecken hin in Einem Stück von dem Chromalaun ablösen. Man thut wohl, dieses zu beachten, wenn man, zur Demonstration des Uebereinanderwachsens isomorpher Körper, Chromalaun und Thonerdealaun in abwechselnden Schichten über einander wachsen lässt und dann, um die Reihenfolge der Schichten zu zeigen, mittelst einer feinen Säge ein Eck des Octaëders parallel einer Würfelfläche abschneidet und die Schnittfläche eben schleift; man muss die äußerste Schichte ziemlich dick wachsen lassen, damit sie bei diesen

Operationen nicht von der darunter liegenden abbreche, und das darzustellende Krystallpräparat die Schnittfläche gut begrenzt zeige *).

Es ist, auch noch in neuerer Zeit, behauptet worden, die Krystalle könnten durch ihr Bestreben zu wachsen mechanische Effecte ausüben und z. B. ein Hindernifs mechanisch beseitigen, welches ihrer Ausbildung entgegensteht. So unwahrscheinlich dieses ist, stellte ich doch einige Versuche auch in dieser Richtung an. Ein Krystall von nur wenig größerem spec. Gewicht, als das der Lösung, in welcher er wächst, drückt nur mit sehr geringer Kraft auf seine Unterlage, und es wäre nach jener Ansicht wohl zu erwarten, daß der Krystall beim Wachsen diesen geringen Druck überwinde und sich etwas hebe, um auch nach unten zu wachsen. Läßt man einen durch eine geringe Menge Chromalaun gefärbten Alaunkrystall in einer reinen Alaunlösung wachsen, so kann man sehr deutlich sehen, wo an

*) Um sehr große Krystalle zu ziehen, ist es vorthailhaft, einen ganz kleinen, möglichst regelmäfsig ausgebildeten Krystall symmetrisch mittelst etwas Wachs an eine Glasröhre von einigen Millimeter Durchmesser zu befestigen (so daß z. B. bei einem Alaunkrystall eine octaëdrische Axe in die Richtung der Axe der Glasröhre kommt) und ihn so in die unterste Schichte einer gesättigten Lösung zu hängen, die man nur, wenn die Temperatur rasch steigt, von Neuem sättigt. Bei dem langsamen Verdunsten der Lösung wächst der Krystall sehr regelmäfsig und legt sich um die Glasröhre herum fest an, welche später zum Aufstellen des Krystalls dient. Auf diese Weise erhält man leicht sehr regelmäfsig ausgebildete große Krystalle, während diese auf einer Fläche aufliegend selbst bei öfterem Wechseln derselben gewöhnlich verzerrt ausfallen. Die Gewinnung von großen Octaëdern (bis zu 60 oder 70^{mm} Kantenlänge) von Thonerdealaun oder Chromalaun oder öfters abwechselnden Schichten beider Alaune hat auf diese Art keine Schwierigkeit.

ihm Vergrößerung stattfindet; ich konnte indessen nie etwas beobachten, was die Ansicht unterstützte, daß ein Krystall sich heben kann, um auch an der Fläche, mit welcher er aufsitzt, zu wachsen.

Ueber die Darstellung des *Ferrum pulveratum*.

Die ärztliche Erfahrung hat gezeigt, daß das metallische Eisen in fein zertheiltem Zustand eine der wirksamsten Formen ist, in welchen dieses Metall als Arzneimittel angewendet wird. Bisher wurde dazu mechanisch fein pulverisiertes Stabeisen unter dem Namen *Ferrum pulveratum* genommen; aber schon 1840 schlugen Quevenne und Miquelard dazu das durch Wasserstoffgas aus dem Oxyd reducirte Eisen vor*), und in dieser Form und diesem Zustand von vollkommener Reinheit scheint es in der That wesentliche Vorzüge vor dem gewöhnlichen, minder leicht löslichen, kohlehaltigen Stabeisenpulver zu haben. Auch wird es jetzt in Frankreich unter dem Namen *Fer réduit* allgemein angewendet. Die Darstellung ist eine ganz leichte, in jeder Apotheke ausführbare Operation; jedenfalls hat sie für den Fabrikanten pharmaceutischer Präparate nicht die geringste Schwierigkeit. Das Umständlichste dabei ist die Bereitung des dazu erforderlichen reinen Eisenoxyds, wenn man dieses durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Ammoniak darstellen will. Allein dieß hat man nicht nöthig, sondern man verfährt auf folgende Weise :

*) *Mémoire sur l'action physiologique et thérapeutique des ferrugineux; par Quevenne, in den Archives de physiologie sous la direction de Bouchardat. Nr. 2, October 1854.*