III. Einige Beobachtungen über das Wachsthum der Kaliumaluminium-Alaunkrystalle.

Von

Z. Weyberg in Warschau.

(Mit 3 Textfiguren.)

Ex omnimoda experientia, primum inventio causarum
et axiomatum verorum elicenda est; et lucifera ex-
perimenta non fructifera querenda.

Francisci Baconis »Novum Organum«.
Aphorismus LXX.

§ 1. Einleitung.

Zu den Messungen der Wachsthumsgeschwindigkeit der Krystallflächen des Eisenammoniumalauns¹⁾ waren Kaliumaluminium-Alaunkrystalle nöthig, welche keine Inclusionen enthielten, vollständig glatte Oberfläche besaßen und die Flächen {110} und {100} so gross als möglich ausgebildet zeigten. Den Ideen des Prof. G. Wulff folgend²⁾, erhielt ich Krystalle mit den gewünschten Eigenschaften nicht zufällig. Eine Reihe Züchtungen von Kaliumaluminium-Alaunkrystallen gab Veranlassung, einige Erscheinungen zu beobachten, die dazu dienen können, diejenigen Versuche G. Wulff's, welche die Morphologie des Krystallisationsprocesses aufklären, in einigen Details zu ergänzen.

Meine Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Die gesättigte Lösung wurde erwärmt und darin eine abgewogene Menge des übersättigenden Ueberschusses des Salzes aufgelöst. Die Krystallisation fand bei derselben Temperatur, bei welcher die Lösung vorher gesättigt wurde, statt, also durch Abkühlen der übersättigten Lösung und nicht durch Verdunsten. In diese noch warme Lösung legte ich kleine homögene und glatte Alaunkryställchen, um auf ihnen den sich ausscheidenden übersättigenden Ueberschuss sich absetzen zu lassen. Diese Kryställchen, in einer Zahl von

1) Diese Zeitschr. **34**, 531.

2) Diese Zeitschr. **34**, 449—530.

6 bis 16, vertheilte ich gleichmässig auf den Boden des Gefässes; ich werde sie weiterhin »Keime« nennen. Die Art und die Grösse dieser Keime werden in der Beschreibung jedes Versuches angegeben. Die Krystallisation fand in einem tiefen Keller eines alten Palastes bei constanter Temperatur statt¹⁾. Die Versuche dauerten 5 bis 35 Tage und wurden mit Quantitäten der Lösung von 5 bis 9,5 Liter in cylindrischen Gefässen ausgeführt, welche 30 oder 24 Centimeter Durchmesser des Bodens hatten. Die grösste Anfangsübersättigung war 2,5%, die kleinste 0,7%. Die Uebersättigung der Lösung am Ende des Versuches wurde durch Wägen der erhaltenen Krystalle controlirt. Die Concentrationsströmungen beobachtete ich mit blossen Auge, mit Ausnahme von einem Falle. Das Salz, welches ich zu den Versuchen brauchte, wurde von der Firma C. A. F. Kahlbaum geliefert; das Wasser war destillirt.

§ 2. Beschreibung der Concentrationsströmungen.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Concentrationsströmungen²⁾ werde ich meine Erklärung mit der Beschreibung dieser Erscheinung beginnen, wie ich sie speciell bei meinen Versuchen zu beobachten Gelegenheit hatte.

In 300 g gesättigter Lösung löste ich 3 g übersättigenden Ueberschusses und goss die Lösung dann in ein gläsernes kubisches Gefäss. Die Wände dieses Gefässes waren planparallel und sie zeigten im Toepler'schen Schlierenapparate vollständige optische Homogenität. In die Lösung, und zwar in der Mitte des Bodens des Gefässes, wurde ein weniger als zwei Millimeter im Durchschnitte messendes Kryställchen gelegt, welches mit seiner Fläche (111) die des Bodens berührte. Die Beobachtung geschah im Schlierenapparate mit der Linse von 2 m Brennweite, und der Krystall wurde mit einem Fernrohre beobachtet.

Im Beginn des Versuches erschien die Strömung als ein dünner glänzender Faden, welcher sehr langsam vom Centrum der Fläche (111) aufstieg. Am nächsten Tage bestand die Strömung deutlich aus vielen glänzenden faserigen Strömen, wobei die einzelnen Ströme von der Oberfläche des Krystalles abbogen und aufstiegen. Bei weiterem Wachstume des Krystalles erhielt die Strömung eine steigende optische Schärfe und wurde fortwährend dicker und dicker. Später blieb sie ohne Veränderung bis zum 16. Tage des Versuches. An diesem wurde sie schwächer und fing an, ihre Schärfe zu verlieren, wobei sie sich fortwährend mehr und mehr

1) Zum Beispiel vom 12. Juli bis zum 15. October fiel die Temperatur von + 12,50 C. bis + 12° C., vom 15. October bis zum 6. November von + 12° C. bis + 6° C. (während letzterer Zeit wurde bei Frostwetter die Thür des Kellers geöffnet, um ihn abzukühlen). Vom 6. November bis zum 1. März fiel die Temperatur von + 6° C. bis + 5° C.

2) S. die citirte Arbeit von G. Wulff.

mit kleinen Strömen umgab; endlich am 22. Tage wurde die Strömung kürzer und stieg nicht mehr bis zur Oberfläche der Flüssigkeit empor. Nach 40 Tagen, von diesem Stadium an gerechnet, waren über dem Krystalle noch kleine und kurze Strömchen zu sehen, die über vielen Punkten der Oberfläche des Krystalles ein wenig hervorstanden. Diese Ströme waren am 30. Tage schon nicht mehr zu sehen. Der Krystall wurde am 33. Tage herausgenommen und wog fast 3 g.

In diesem Versuche wurde ein einzelner Krystall beobachtet, der in schwach übersättigter Lösung (4 %) wuchs. In jenen Versuchen, wo sich mehrere Keime in der Lösung befanden und die Uebersättigung stärker war, stellte sich der Gang der Erscheinung ein wenig anders dar.

Mehrmals wurden die Beobachtungen unter folgenden Umständen wiederholt: 5 l Lösung, Uebersättigung 130 g (2,5 %), 10 oktaëdrische Keime von circa 5 mm im Durchmesser, Gefäss von 24 cm Bodendurchmesser, die Höhe der Säule der Flüssigkeit 108 mm. Der Gang der Erscheinung in diesen Versuchen war folgender:

Nach 24 Stunden vom Anfange des Versuches war über jedem Kryställchen ein dünnes langes glänzendes Bündel von Concentrationsströmen zu sehen, in welchem man keine Bewegung bemerken konnte. Am nächsten Tage vergrösserten sich die Krystalle schon stark; dabei wurden die Bündel der Ströme viel breiter und schärfer, doch war die Bewegung der Flüssigkeit schwer zu bemerken. Am dritten Tage des Versuches bemerkte man noch einen stärkeren Zuwachs der Krystalle. In diesem Stadium ist schon fast die Hälfte des ursprünglichen übersättigenden Ueberschusses ausgeschieden worden, doch die Concentrationsströme sind noch stärker, als am vorigen Tage, und ihre Bewegung ist leicht zu bemerken. Im Laufe des vierten, fünften und sechsten Tages bemerkt man nur einen geringen Zuwachs der Krystalle, und in den Strömen sieht man keinen Unterschied im Vergleiche damit, was am dritten Tage beobachtet worden war. Am siebenten Tage tritt eine augenscheinliche Abnahme der Thätigkeit der Concentrationsströme ein. Sie verlieren die optische Schärfe, die Bewegung nimmt allmählich ab, und am zehnten Tage stellen sie einen sich optisch schwach unterscheidenden Theil der Lösung, in welchem sich keine Bewegung mehr bemerken lässt, dar. Unterdessen wird auch dieser optische Unterschied allmählich schwächer, ihr Brechungscoefficient kommt mehr und mehr demjenigen der ganzen Lösungsmasse gleich. So bleibt es einige Tage. Nach einer Woche ungefähr beginnt eine eigenthümliche Erscheinung. Die längere Zeit angewandte Lösung des Kaliumaluminium-Alauns wird trübe infolge der Ausscheidung von basischem Aluminiumsulfat. Die trübende Substanz bleibt längere Zeit suspendirt, setzt sich aber allmählich auf dem Boden des Gefässes ab, und bildet darauf eine recht dünne milchweisse Schicht. Solange die Ströme stark sind, nehmen sie die trübende

Substanz mit, und sie ist dem Auge unsichtbar, mit Ausnahme jenes Theiles, welcher sich abgesetzt hat. Sobald aber die Ströme bis zum Minimum abgenommen haben, sind sie zu schwach, um die Substanz mit fortzureissen, sie lassen also hinter sich über den Krystallen eine schwebende Trübung zurück. Einige Tage nach dem Verschwinden der optischen Schärfe der Ströme bleiben noch über vielen Punkten der Krystalle regungslos längliche Säulchen dieser Trübung stehen; sie ähneln dann dem sich über einem Dorfe erhebenden Rauche oder den über einer Wiese schwebenden Nebeln. Diese Trübung zeigt deutlich den Weg und die Richtung der abnehmenden Ströme: man sieht, wie sie, von der Fläche (111) sich abbiegend, von horizontaler Richtung eine verticale annehmen und wie sie sich von vielen Punkten der Oberfläche des Krystalles erheben, das heisst, dass zu dieser Zeit kein allgemeiner Strom vorhanden ist, der den ganzen Krystall abspült; man sieht, dass von den Kanten und den Ecken sich ein stärkerer Strom erhebt als von den Flächen, denn über den Kanten und den Ecken stehen dichtere Nebel der Trübung. Ich bedauere sehr, dass die Umstände des Kellers, in welchem ich arbeitete, mir nicht erlaubten, diese interessante und schöne Erscheinung zu photographiren. Diese Nebel beobachtete ich in denjenigen Versuchen, welche genügend lange Zeit dauerten.

Wenn man in dasselbe Volum einer ebenso übersättigten Lösung nicht zehn, sondern sieben Keime einlegt, so merkt man, dass die Zeit der Zunahme der Ströme sich bedeutend verkürzt. Jeder Krystall erhält dann mehr übersättigenden Ueberschuss, die Krystalle nähren sich besser, erreichen schneller eine bedeutende Grösse, verursachen immer stärkere Ströme, und dadurch erreicht man schneller die Verarmung der Lösung. In den Versuchen mit sieben Keimen bemerkte man schon am dritten Tage das Maximum der Thätigkeit der Ströme und am fünften Tage eine bedeutende Schwächung derselben.

Als ich in die Lösung 1,2 bis 0,7% des übersättigenden Ueberschusses einführte, war der Krystallisationsgang fast gleichmässig: die Krystalle wurden jeden Tag unbemerkbar grösser, die Ströme waren sehr schwach, doch behielten sie ihre Kraft in demselben Grade längere Zeit.

Aus den Angaben von G. Wulff¹⁾ über die Wachsthumsgrenze sieht man, dass die Concentrationsströme durchaus nicht nur ein unruhiges und regelloses Wachsthum des Krystalles begleiten, wie man es a priori denken könnte. Es muss aber in dem Krystallisationsprocesse immer ein solcher Moment eintreten, wo der Strom nicht mehr im Stande ist sich zu erheben, denn der Mangel an festem Material wird eher durch die Diffusion ausgeglichen, als es der dem Krystall anliegenden Schicht der Lösung gelingt,

1) l. c. S. 462.

die zum Aufsteigen nöthige Geschwindigkeit zu erhalten. Das kann natürlich nur in sehr schwach übersättigter Lösung stattfinden. Die Concentrationsströmungen müssen also selbst das langsamste und regelmässigste Wachsthum des Krystalles begleiten. Als Beweis können alle meine Versuche dienen.

Viele von mir erhaltene Krystalle waren vollkommen homogen, doch waren die Ströme so lange über denselben zu bemerken, bis schon fast der ganze übersättigende Ueberschuss aus der Lösung ausgeschieden war. So zum Beispiel in einem von den vorher beschriebenen Versuchen (5 l Lösung, 130 g Uebersättigung) wurden die Krystalle herausgenommen einen Tag nachdem die Ströme aufhörten sichtbar zu werden. Sie wogen 128 g. In den letzten Momenten des Versuches also war in der Lösung eine Uebersättigung von 2 g, das heisst 0,04%, und dieser geringen Uebersättigung ungeachtet bemerkte man die Ströme noch am Tage vorher.

Ich unterbrach den grössten Theil meiner Versuche dann, wenn die Ströme deutlich zu sehen waren, doch dem Gewichte der Krystalle nach blieb die Lösung sehr schwach übersättigt. Nach der Unterbrechung des Versuches zeigte sich in der umgerührten Lösung auf dem Boden des Gefässes erst nach einem oder zwei Tagen eine dünne Schicht von winzigsten Krystallen.

Das ist der Beweis dafür, dass das Wachsthum der Krystalle vermittelst der Diffusion allein eine ausnahmsweise Erscheinung ist.

§ 3. Concentrationsströme als Ursache der Erscheinung der Vicinalflächen.

Auf den Flächen {111} des Kaliumaluminium-Alauns bemerkt man fast immer drei Vicinalflächen, welche gleichsam die Fläche eines Triakisoktaeders darstellen, dessen Indices sich sehr wenig von einander unterscheiden.

Nach der Ansicht von G. Wulff¹⁾ besteht die Ursache der Entstehung der Vicinalflächen in dem Einflusse der Concentrationsströmungen, weil die Lage der Krystallmolekeln nicht nur von der Richtkraft der Krystallisation, sondern auch von derjenigen der Concentrationsströmungen abhängen muss.

Die Ströme, welche den Krystall umspülen und gegen die Fläche (111) eines mit ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) aufliegenden Alaunoktaeders ansteigen, bewegen sich zuerst längs derselben, biegen aber dann von dieser Fläche ab und steigen empor. In Folge der dreieckigen Form der oktaëdrischen Fläche bilden diese Ströme drei einzelne Gruppen: jede Gruppe tritt von einer Kante aus auf die Fläche ein und verliert hier ihre ursprüngliche Geschwindigkeit, da sie sowohl nach dem Centrum der Fläche als auch nach oben strebt. Alle drei Gruppen vereinigen sich endlich über dem Centrum der Fläche

1) l. c. S. 464.

und verlassen den Krystall. Jede dieser Gruppen von Strömen führt die Molekeln der entsprechenden dreieckigen Partie der Oktaëderfläche also aus ihrer normalen Stellung; als Resultat erscheinen auf der Fläche (111) drei Vicinalflächen, welche Triakisoktaëderflächen ähnlich sind.

Dass die Ströme längs der Fläche gleiten und sich gleichzeitig von ihr, je nach der Annäherung zum Centrum dieser Fläche, abbiegen, kann man unmittelbar bemerken.

Als Beweis dafür, dass die Ströme, welche die Fläche (111) umspülen, drei einzelne Gruppen bilden, kann Folgendes dienen.

In einer grossen Masse der Lösung (von 5 bis 9,5 l), mit welcher ich gewöhnlich arbeitete, konnte man trotz sorgfältiger Filtrirung die Anwesenheit einer bedeutenden Menge von Staub, Fasern vom Handtuche, mit welchem man das Gefäss reinigte, vom Filtrirpapier u. s. w. nicht vermeiden. Ausserdem befand sich in der Alaunlösung die vorher besprochene Trübung. Alle diese Körper setzen sich bei ruhigem Zustande der Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes und auf der Oberfläche der im Gefässe wachsenden Krystalle ab. Auf der Fläche (111) der oktaëdrischen Krystalle jedoch zeigt sich dieser Niederschlag nicht gleichmässig: er bildet drei geradlinige, nach der Mitte hin stärker werdende Streifen, welche im Centrum der Fläche zusammentreffen und einen kleinen Hügel bilden. Diese Streifen liegen in der Richtung der Triakisoktaëderkanten, d. h. sie sind auf dieselbe Weise wie die Kanten der Vicinalflächen orientirt. Selbstverständlich wurden die sie bildenden Theilchen durch die Concentrationsströme nach der Stelle, wo die Geschwindigkeit der Ströme am geringsten war, d. h. dahin, wo zwei einzelne Stromgruppen zusammenstossen, hingespült. Die eben beschriebene Lage dieses Niederschlages erreicht den höchsten Grad ihrer Regelmässigkeit, wenn die Ströme das Maximum ihrer Stärke erreicht haben. Später, wenn die Ströme schwächer werden, können sie nicht mehr den Krystall ganz umspülen, und sie erheben sich nicht vom Centrum der Fläche (111), sondern von vielen Punkten der Oberfläche des Krystalles; die beschriebene Figur verwischt sich dann, ihre Aeste werden von den einzelnen Strömen vertilgt, und dabei verschwinden auch die Vicinalflächen. So zeigten von zehn Krystallen dieser Versuche (fünf Liter der Lösung, Uebersättigung 2,5%, Diameter des Gefässes 24 cm, zehn kleine Keime, die Lösung nach der Unterbrechung des Versuches fast ohne Uebersättigung), welche 31 Tage dauerten, bloss drei Krystalle die Vicinalflächen, und auch diese Flächen waren schwer zu bemerken. Im Gegentheil waren die Vicinalflächen sehr deutlich bei denjenigen Krystallen, welche sich in stark übersättigter Lösung bildeten, oder welche aus schwach übersättigter Lösung während der vollen Thätigkeit der Ströme herausgenommen waren. Gleichzeitig mit dem Zuwachs der Krystalle entwickeln sich immer mehr und mehr die Würfelflächen, welche die Ecken der drei-

eckigen Fläche des Oktaeders abstumpfen. Die Ströme theilen dann jeden Streifen des Niederschlags in zwei. Die Kanten der Vicinalflächen krümmen sich wellenförmig und werden unterbrochen.

Bei einer schwachen Uebersättigung erscheinen die Konzentrationsströme als ein dünnes Bündel, welches sich vom Centrum der Fläche (111) erhebt. Auf dieser Fläche erscheint dann bloss eine einzige Gruppe von Vicinalflächen vollständig symmetrisch orientirt. Wenn aber die Uebersättigung der Lösung bedeutend ist, so bemerken wir über dem ganzen Krystalle viele glänzende Ströme. Dann sieht man auf der Fläche (111) mehrere Gruppen von Vicinalflächen. Manchmal verschiebt sich der dünne Konzentrationsstrom (welcher in schwach übersättigter Lösung erscheint) zur Seite, dann wird auch die Gruppe der Vicinalflächen verschoben.

§ 4. Wirkung der Konzentrationsströme auf den Charakter der Krystalloberflächen.

Jene Krystalle, welche in stark übersättigter Lösung (gegen 40%) wuchsen, zeigen auf der Fläche (111), d. h. auf derjenigen Oktaederfläche, welche der Oberfläche der Lösung zugekehrt ist, Risse, deren Anordnung Fig. 4 zeigt. Dieselben haben die gleiche Richtung wie die Ströme und können nur durch deren Wirkung erklärt werden. Gleichzeitig mit der Abnahme der Uebersättigung werden die Risse immer schwächer, endlich verschwinden sie und statt derselben erscheinen die Vicinalflächen.

Fig. 4.

Auf denjenigen Flächen, welche einen Winkel mit dem Boden des Gefässes bilden, bemerken wir auf den Alaunkrystallen eine Streifung. Diese Streifen erscheinen entweder parallel, oder senkrecht zur Richtung der Konzentrationsströme. Die Streifen der ersten Art zeichnen sich durch ihre Regelmässigkeit aus; man kann sie, wie es mir scheint, mit den beschriebenen Rissen vergleichen: sie erscheinen bei starker Uebersättigung, die Streifen der anderen Art im Gegentheil bei schwacher.

Die letztere Streifung (senkrecht zur Konzentrationsströmung) ist viel unregelmässiger. Man darf sie dann als Resultat des Mangels an Uebersättigung betrachten, wenn die Uebersättigung zu unbedeutend ist, um die ganze Oberfläche des Krystalles zu ernähren. Die Fläche (111) und die ihr entsprechenden haben über sich die Flächen des Dodekaeders; solche Flächen, wie (111), erscheinen immer in der Nähe der Dodekaederfläche wie angefressen, denn die Ströme sind nicht im Stande sie genügend zu bespülen; diese fliessen theils nach oben fort, theils werden sie durch die viel energischer wachsende Dodekaederfläche angezogen, so dass für solche Flächen, wie (111), der Stoff nicht ausreicht¹⁾.

¹⁾ I. c. S. 529.

Das beschriebene Anfressen der Flächen war besonders an demjenigen Krystalle gut zu sehen, auf welchem man die Ströme im Schlierenapparate beobachtete. Dieser Versuch, bei sehr unbedeutender Uebersättigung (1 %) und kleiner Menge der Lösung (300 g), dauerte mehr als 30 Tage, und der übersättigende Ueberschuss wurde fast vollständig ausgeschieden, da der Krystall fast 3 g wog. Alle oktaëdrischen Flächen dieses Krystalles, welche mit dem Boden des Krystallisirgefässes einen stumpfen Winkel bildeten, waren unvollkommen ausgebildet, und im Allgemeinen mit einer dem Boden des Gefässes parallelen Streifung bedeckt. Solche horizontale Streifung und Unvollkommenheit war aber bloss bei denjenigen Flächen zu bemerken, welche mit dem Boden des Gefässes einen stumpfen Winkel bildeten, denn von solchen Flächen steigt der Strom sehr leicht nach oben. Die Verticalflächen und diejenigen, welche mit dem Boden einen spitzen Winkel bildeten, waren dagegen, selbst bei der unbedeutendsten Uebersättigung, vollkommen ausgebildet, denn ihre Lage erlaubte ihnen von den Strömen vollständig abgespült zu werden.

§ 5. Einfluss der Concentrationsströme auf den Habitus der Krystalle.

Der Habitus der Krystalle ist ein Resultat ihrer Orientirung gegen die Concentrationsströme¹⁾, d. h. er hängt davon ab, mit welcher Fläche der Krystall den Boden des Gefässes berührt. Die Frage, weshalb der Krystall auf dieser oder jener Fläche liegt, ist fast ungelöst.

Die Kaliumaluminium-Alaunkrystalle, die sich aus ihrer reinen wässerigen Lösung ausscheiden, liegen auf dem Boden des Krystallisationsgefässes so, dass sie meistens den Boden mit der Oktaëderfläche berühren; viel seltener liegen sie auf der Würfelfläche; und diejenigen Krystalle, welche auf der Dodekaëderfläche liegen, stellen eine ausserordentliche Seltenheit dar. Unter mehreren hundert der von mir erhaltenen Alaunkrystalle lagen bloss sechs Krystalle auf {110}. Die Alaunkrystalle liegen also am häufigsten auf denjenigen Flächen, deren Wachsthumsgeschwindigkeit am geringsten ist, und am seltensten auf jenen Flächen, deren Wachsthumsgeschwindigkeit am grössten ist²⁾. An denjenigen Krystallen, welche auf der Oktaëderfläche liegen, können die {100} und {110} eine bedeutende Breite erreichen. Auf dem Würfel und dem Dodekaëder liegend gewachsene Krystalle sind {100} und {110} dem Oktaëder untergeordnet.

Wenn man den Alaun aus stark übersättigter Lösung oder aus einer kleinen Menge der Flüssigkeit krystallisirt, oder wenn die Krystallisation

1) l. c. S. 463, 464.

2) Die Wachsthumsgeschwindigkeit der Alaunkrystallflächen in ihrer reinen Lösung = $V_{111} < V_{100} < V_{110}$.

in einem Laboratorium stattfindet, wo häufige kleine Erschütterungen der Krystallisirgefässe durch Hin- und Hergehen von Personen hervorgerufen werden, oder wenn in schwach übersättigter Lösung die Krystallisation durch Berühren der Oberfläche der Lösung mit einer unreinen Nadel hervorgerufen wird, so erhält man sehr selten solche Kryställchen, die auf {100} liegen und nie auf {110} liegende; sie liegen fast immer auf {111}. Während aus einer grossen Menge der Lösung auf den Keimen langsam grosse Krystalle erwachsen, erscheinen ausser diesen selbständig schon am vierten Tage, manchmal auch später (vom Anfange des Versuches gerechnet), auf dem Boden des Gefässes einige kleine Kryställchen, welche gewöhnlich sehr vollkommen sind und sehr langsam wachsen. Unter diesen Krystallen fand ich sechs solche, die auf der Dodekaëderfläche lagen. Dabei stellen die auf {100} liegenden Krystalle unter diesen Krystallen keine Seltenheit dar, obgleich sie in einer kleineren Menge als die auf dem Oktaëder liegenden erscheinen.

Die Umstände der Erscheinung dieser selbständigen Krystalle stellen augenscheinlich nichts Besonderes dar. Vielleicht könnte man hier nur die Abhängigkeit der Entstehung solcher seltenen Habitus von der relativen Schwierigkeit der Ausscheidung der Uebersättigungsreste erblicken.

Sobald nun ein Krystall auf der angegebenen Fläche liegend erscheint, bekommt er unter dem Einflusse der Concentrationsströme eine besondere Form, welche immer dem auf der angegebenen Fläche liegenden Krystalle eigenthümlich ist.

In schwach übersättigten Lösungen (unter 1,5%) erscheinen die Krystalle jedes Habitus ziemlich nahe dem theoretischen Oktaëder, denn unter diesen Umständen existirt nur eine geringe Wirkung der Concentrationsströme, welche den Krystall bespülen. In den Lösungen mit der Uebersättigung gegen 2% und mehr erhalten die auf {111} liegenden Krystalle die Form einer dicken Tafel; in den auf {100} liegenden Krystallen entwickelt sich bloss ihre obere Hälfte; diejenigen, welche den Boden mit {110} berühren, erhalten eine längliche domatische Form. (Erklärung siehe G. Wulff, l. c. S. 463—464.)

§ 6. Einfluss der Concentrationsströme auf die relativen Dimensionen der Flächen.

In der Einleitung deutete ich an, dass für mich die Gewinnung von Krystallen mit möglichst breiten Flächen {110} und {100} von grosser Bedeutung war.

Von den Kaliumaluminium-Alaunkrystallen, welche man aus reiner wässriger Lösung erhält, wissen wir, dass {100} und {110} untergeordnet sind, d. h. dass die Breite dieser Flächen im Vergleich mit denen von {111} unbedeutend ist. Ohne irgend welche künstliche Methoden zu verwenden,

sondern nur durch das Aussuchen der entsprechenden Bedingungen erhielt ich Alaunkrystalle mit sieben bis acht Millimeter breiten, dodekaëdrischen Flächen bei einer Breite der oktaëdrischen Flächen von zehn Millimeter und weniger.

Auf Grund der Versuche von Hrn. G. Wulff über die Krystallisation des Salzes $(NH_4)_2 Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kann man Folgendes schliessen: Wenn sich eine kleine Zahl von wachsenden Krystallen auf dem Boden des Krystallisationsgefässes befindet, so bringen die Konzentrationsströme eine genügende Menge des aus der Lösung sich ausscheidenden Salzes zu den Krystallen; dabei erscheinen die abstumpfenden Flächen entweder gar nicht, oder sie sind sehr schmal. Bei einer grösseren Anzahl von Krystallen tritt jedoch ein Mangel an Uebersättigung ein; infolge dessen können die Konzentrationsströme auf den Kanten des Krystalles keinen Ueberschuss absetzen, und deswegen erscheinen statt der Kanten breite abstumpfende Flächen.

Hr. G. Wulff giebt drei photographische Aufnahmen¹⁾, welche uns zeigen »wie während des Wachsthums je nach der Annäherung der Ecke eines Krystalles an einen anderen wachsenden Krystall die die Ecke abstumpfende Fläche erscheint und wächst«. Diese von Hrn. G. Wulff für mikroskopische Krystalle beschriebene Erscheinung hatte ich aber Gelegenheit mehrere Male im sehr grossen Maassstabe zu beobachten. Sehr häufig entstand gegenüber der Würfffläche der Seitenzone des auf (100) liegenden Krystalles ein ebenso orientirter Krystall. Beim Weiterwachsen dieser Krystalle blieb zwischen ihnen ein breiter Zwischenraum, denn die Stoffzufuhr zu den Würffflächen (welche diesen Zwischenraum begrenzten) war sehr unbedeutend, weil der kleine Krystall den sich ausscheidenden Ueberschuss den ihm zugekehrten Theile des grossen entzog und dadurch ein Zurückbleiben seiner Würfffläche bewirkte. Diese beiden Flächen erscheinen daher sehr gross im Vergleich mit den anderen Würffflächen an diesen Krystallen. Ein analoges Beispiel bot ein dodekaëdrischer Krystall dar, der in 9,5 l Lösung zusammen mit sechs anderen Keimen gezüchtet wurde und sich auf ein Drittel des Radius des Gefässes von der Wand entfernt befand (von der Wand fünf Centimeter, vom Centrum zehn Centimeter; er lag so, dass seine binäre Symmetrieaxe parallel zum Radius des Gefässes war). Jenes Ende des Krystalles, welches gegen die Wand des Gefässes gerichtet war, hatte eine breite Würfffläche (4 qcm); die andere Ecke aber, zum Centrum des Gefässes gerichtet, hatte bloss eine unbedeutende Abstumpfung (4 qmm). Wenn man also zwei Krystalle neben

1) Die citirten photographischen Aufnahmen und deren Erläuterung sind in der russischen Ausgabe der Abhandlung von H. G. Wulff enthalten. In der deutschen sind sie ausgelassen worden.

einander ziemlich nahe mit den entsprechenden Flächen stellt, so kann man breite Abstumpfungen erhalten; das erreicht man aber nur dann, wenn die angegebenen Flächen vertical gestellt werden können. Die dodekaëdrischen Flächen kann man nicht auf diese Weise behandeln, da sie einen ziemlich stumpfen Winkel mit dem Horizonte bilden; dabei kann man aber auch leicht, in Folge eines Mangels an Uebersättigung, skelettartige Flächen erhalten. In diesem Falle ist es nöthig, dass alle im Krystallisirgefässe wachsenden Krystalle einander die Uebersättigung entziehen. Dies erreicht man durch Züchten einer genügenden Zahl von Keimen in einer ziemlich bedeutend übersättigten Lösung. In vielen Versuchen wurden auf fünf Liter vier bis sieben Keime genommen, und ungeachtet der verschiedenen Procente der Uebersättigung erhielt man schmale granatoëdrische Flächen. Doch die Menge der Keime und der Grad der Uebersättigung sind nicht die einzigen Bedingungen. In ein Gefäss von 30 cm Durchmesser wurden neun Liter der Lösung mit 2% Uebersättigung eingegossen, welche eine Säule von 135 mm Höhe bildeten; darin legte man 14 Keime ein. In fünf Liter ebenso übersättigter Lösung im gleichen Gefässe (76 mm hohe Säule) wurden 14 Keime hineingelegt. Diese beiden Versuche gaben Krystalle mit sehr schmalen {110}. Die breitesten Flächen {110} (bis 8 mm) erhielt ich in einer 108 mm hohen Lösungsschicht (5 l, Uebersättigung 2,5%, 10 Keime, 24 cm Durchmesser des Bodens des Gefässes). Die analogen Versuche in einer Lösungsschicht, welche dicker oder dünner als 108 mm war, bieten jedoch immer nur schmale dodekaëdrische Flächen dar.* Hier spielt also die Höhe der Flüssigkeitssäule eine wichtige Rolle.

Man könnte vermuthen, dass von der Dicke der Lösungsschicht die Geschwindigkeit der Circulationsströme und die Erneuerung der die wachsenden Krystalle unmittelbar umhüllenden Lösung abhängt. Das Optimum zur Erscheinung der breitesten Flächen {110} findet bloss bei einer gewissen Dicke der Lösungsschicht statt.

Wenn die aufsteigenden Ströme gerade entsprechend verminderte Geschwindigkeit besitzen, und dabei auch genug Krystalle vorhanden sind, sodass sie von der zufließenden Uebersättigung nicht zu reichlich ernährt werden, so kommt das zu Stande, was wir in allen Krystallisationen in fünf Liter mit der Uebersättigung 2,5% und mit zehn Keimen in einem Gefässe von 24 cm Durchmesser, d. h. in einer Säule der Flüssigkeit von 108 mm, gesehen haben. Die niedersteigenden Ströme gelangen zu den Krystallen ziemlich stark übersättigt; sie werden leichter, nachdem sie zum Theil ihre Uebersättigung auf den niederen Partien des Krystalles gelassen haben; sie erheben sich auf die Flächen {110}, von wo sie theils nach oben, theils auf die Fläche {111} steigen; das tritt jedoch nicht sehr rasch ein, infolge dessen fließen die Ströme mit neuer Uebersättigung ziemlich langsam. Bei diesem Prozesse streben die Ströme die nährende Oberfläche

des Krystalles möglichst zu vermindern¹⁾, so dass bei zehn ziemlich nahe bei einander liegenden Krystallen ein Mangel an sich ausscheidendem Ueberschusse bei verminderter Abgabe desselben stattfindet. Die Ströme setzen deswegen den Stoff nicht auf den Kanten ab, sondern sie bilden an deren Stelle breite abstumpfende Flächen. Dafür sprechen die folgenden Gründe: 1) die breiten Abstumpfungen erscheinen bloss an denjenigen Krystallen, die den Boden des Gefässes mit der Fläche $\{111\}$ berühren, und nur in den oberen, nicht aber an den Seiten solcher Krystalle; deren Seitenflächen $\{110\}$ sind senkrecht zum Boden des Gefässes, deswegen gleitet der Strom längs dieser Flächen, ernährt sie reichlich und kann sie nicht verlassen; dabei nähren sich die unteren Partien des Krystalles viel besser als die oberen; 2) infolge dessen entstehen schmale Abstumpfungen an den Krystallen, welche auf den Flächen $\{100\}$ oder $\{110\}$ liegend wachsen, unter recht verschiedenen Umständen der Krystallisation.

Die unmittelbare Beobachtung der Entwicklung der Dodekaëder- und Würfelflächen begründet diese Anschauungen. In den angegebenen Fünf-Liter-Versuchen erreichte die Breite der abstumpfenden Flächen das beobachtete Maximum. In diesen Versuchen besaßen die Konzentrationsströme schon am dritten Tage die volle Kraft, die Krystalle waren zu dieser Zeit ziemlich gross und die Dodekaëderflächen hatten fast dieselbe Breite, welche am Ende des Versuches beobachtet wurde. Diese Flächen entwickeln sich nämlich während der vollen Thätigkeit der Konzentrationsströme, und wenn die letzteren verschwinden, so vermindert sich ihre Grösse im Vergleich mit der ganzen Oberfläche des Krystalles, weil sie ihre ursprüngliche Grösse behalten²⁾; ausserdem vermindern diese Flächen auch absolut ihre Grösse, indem sie immer schmaler werden. Die weniger energisch, d. h. langsamer wachsenden Würfelflächen befinden sich unter günstigeren Umständen, als die von $\{110\}$; sie sind immer breiter als die letzteren; wenn sich also $\{110\}$ entwickelt, so kann das bei $\{100\}$ noch besser der Fall sein.

So sind die Verhältnisse bei der entsprechenden Uebersättigung der Lösung.

Bei einer zu geringen Uebersättigung findet die Krystallisation langsam statt. Die Ströme erhalten die Möglichkeit, ihre ganze Uebersättigung an die Krystalle abzugeben, und dadurch kommt es nicht zu einem Mangel, welcher durchaus zur Bildung der breiten Abstumpfungen nöthig ist.

Breite Abstumpfungen bilden sich dann, wenn die Ströme den ganzen Krystall umspülen, die Ausscheidung des übersättigenden Ueberschusses schnell stattfindet und wenn dieser Ueberschuss in kurzer Zeit zwischen

1) Wulff l. c. S. 460.

2) Als Beweis, dass die Flächen $\{110\}$ während des Wachsens einige Zeit von derselben Breite bleiben, dient die Anordnung, in welcher sich die unter diesen Flächen liegenden Einschlüsse befinden.

mehreren Krystallen getheilt werden muss. Diese Umstände fanden in meinen Fünf-Liter-Versuchen mit der Uebersättigung 2,5% und zehn Keimen gegen den dritten Tag des Versuches statt.

Unter solchen Umständen nährt sich der Krystall ausnahmsweise bloss von den Strömen, denn die Diffusion durch die den Krystall bedeckende Membran eines sich schnell bewegenden Stromes ist unbedeutend. Nach den Worten G. Wulff's »streben zu dieser Zeit die Ströme den Krystall abzurunden«¹⁾. Je nach der Verminderung der Uebersättigung der Lösungen fangen die Ströme an schwächer zu werden, bleiben in Folge kleiner Geschwindigkeit eine längere Zeit bei dem Krystalle und nähren dadurch reichlich die energischeren Flächen. Inzwischen hören sie auf, eine allgemeine, den Krystall umspülende Strömung zu bilden und zerfallen in mehrere kleine Einzelströme, welche sich von vielen Punkten der Krystalloberfläche erheben. Die Diffusion wirkt dann mit den Strömen zusammen auf das Wachsthum des Krystalles; die wenig energischen Oktaëderflächen hören fast vollständig auf zu wachsen, während die Würfel- und Dodekaëderflächen gut genährt werden, und die vorher beschriebene Trübung zeigt recht deutlich, wie letztere stärkere Ströme hervorrufen, also im Vergleich mit den Oktaëderflächen stärker wachsen. Als Resultat ergibt sich Folgendes: In allen Versuchen mit kleiner ursprünglicher Uebersättigung (1,3%, 1,2%, 1%, 0,7%) zeigten meistens die Krystalle keine Flächen {110} und nur einige darunter sie in Form von sehr schmalen Abstumpfungen. Wenn aber fünf Liter Lösung mit 2,5% oder 2% Uebersättigung mit zehn Keimen in einem Gefässe von 24 cm Durchmesser (Flüssigkeitssäule 108 mm) 20 oder sogar 30 Tage stehen gelassen wurden, sodass fast die ganze Uebersättigung sich ausschied, so waren die Flächen {110} anfangs recht breit, dann wurden sie allmählich schmaler, und am Ende des Versuches hatten darunter bloss einige recht seltene eine Breite von sechs Millimeter, nämlich diejenigen, welche anfangs so breit waren, dass ein Zuwachsen nicht mehr möglich war, weil der übersättigende Ueberschuss ausgeschieden und daher kein Stoff dafür vorhanden war.

Was diesen »Mangel« der Ernährung anbetrifft, von welchem mehrere Male gesprochen wurde, so zeigt der folgende Versuch, dass dieser Mangel durchaus nothwendig zur Entstehung der breiten Abstumpfungen ist. In fünf Liter Lösung (Uebersättigung 2,5%, Gefäss von 24 cm Durchmesser, Säule 108 mm) wurden statt zehn bloss sieben Keime gelegt. An den Krystallen dieses Versuches war während ihres Wachsens keine einzige Fläche weder des Würfels, noch des Dodekaëders breiter als ca. vier Millimeter zu sehen, und am 18. Tage waren schon fast alle Flächen {110} verwachsen.

¹⁾ l. c. S. 460.

Ausser dem, was bisher gesagt wurde, ist zum Auftreten der breiten Abstumpfungen bei einer gewissen Uebersättigung der Lösung und Höhe ihrer Säule noch eine bestimmte Grösse des Krystalles nothwendig. Sobald ich zu Keimen Kryställchen von ca. zwei Millimeter Durchmesser oder grössere als zehn Millimeter nahm, erhielt ich die breiten Flächen {110} nicht, obgleich alle anderen Bedingungen erfüllt wurden. Die breitesten Flächen {110} erhielt ich dann, wenn ich in fünf Liter (Uebersättigung 2,5%, Gefäss von 24 cm Durchmesser) zehn Keime legte von ganz gleicher Grösse (von fünf Millimeter Durchmesser), die vollständig durchsichtig, mit glatten Oberflächen, waren. Grosse Keime rufen sogleich starke Concentrationsströme hervor, die Krystallisation tritt schnell und ungleichmässig ein, die Erneuerung der Lösung um den Krystall herum findet sehr rasch statt, und ein Mangel der Nahrung kommt nicht zu Stande. Je kleiner der Krystall ist, desto schwächer sind die von ihm hervorgerufenen Ströme und umgekehrt. Die breiten Abstumpfungen erscheinen bloss bei einer gewissen Geschwindigkeit des Krystallisationsprocesses und bei einer gewissen Grösse des Krystalles.

Die Entwicklung also der breiten Abstumpfungen ist daher mit folgenden Umständen verbunden: 1) mit der Entfernung der Krystalle von einander, 2) mit ihrer Zahl, 3) mit ihrer Grösse, 4) mit der Orientirung der Krystalle gegen die Concentrationsströme, 5) mit dem Grade der Uebersättigung der Lösung und 6) mit der Dicke der Lösungsschicht.

§ 7. Zusammenhang zwischen den Concentrationsströmen und der Entstehung von Einschlüssen im Krystalle.

Bei der Beobachtung eines wachsenden Alaunkrystalles, -der den Boden des Gefässes mit der Fläche (001) berührt, kann man leicht sehen, dass von der Spitze des Oktaëders, welche durch die Fläche (001) abgestumpft wird, ein Strom, welcher sichtbar den Krystall umhüllt, aufsteigt. Von irgend welchem Punkte der Combinationskante {100} : {111} erhebt sich ein Strom, der nach innen gekrümmt ist. Nachdem dieser Wirbel auf 1—2 mm über den Krystall aufgestiegen ist, verliert er seine Wirbelbewegung und kann von dem übrigen Bündel der geraden Ströme nicht mehr unterschieden werden. Diese Erscheinung wiederholt sich periodisch. Solche Wirbel erscheinen bloss auf den Kanten dort, wo zwei Flächen, deren Wachsthumsgeschwindigkeit verschieden ist, zusammenstossen. Jede von diesen Flächen entnimmt dem Strome verschiedene Mengen der Uebersättigung, wodurch auf der Kante eine sichtbare Perturbation der Homogenität des Stromes entsteht.

Viele solche Krystalle, die auf der Fläche (001) lagen, erhielt ich fast durchsichtig; bloss vom Anfangspunkte des Wachsthumes verlief zur Fläche (001) eine schwach sichtbare, zarte milchweisse Pyramide von Einschlüssen.

Von einem derartigen Krystalle schliiff ich eine Platte parallel zu (004), um den Querschnitt des Anwachskegels zu erhalten. In diesem Schliiffe zeigte sich dem blossen Auge ein weisslich trübes Quadrat, dessen Kante gegen 3 mm hatte, wie es in Fig. 2 in 13facher Linearvergrösserung dargestellt ist¹⁾. Seine Kanten sind parallel zu den Combinationskanten des Würfels und Oktaeders, und die Reihen der Einschlüsse in den Diagonalbändern sind parallel zu den Combinationskanten des Würfels und des Rhombendodekaeders. Hier sind also die Einschlüsse ganz einfach die Spuren der Flächen, welche sich vom Centrum des Krystalles

Fig. 2.

Fig. 3.

während seines Wachsens entfernen. Dasselbe zeigt Fig. 3, welche schematisch die Anordnung der Einschlüsse in den weniger vollkommenen Krystallen, welche während des Wachsens auf der Fläche (111) liegen, darstellt.

Wenn wir also in den Strömen Perturbationen über den Combinationskanten und in den Krystallen unter diesen Kanten Einschlüsse sehen, so sind wir im Stande, mit grosser Wahrscheinlichkeit Folgendes zu behaupten: Die Perturbationen in den Strömen auf den Grenzen der Flächen, welche verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit besitzen, rufen die Entstehung der Einschlüsse im Krystalle hervor.

Zu Fig. 2 ist zu bemerken, dass den allerenergischsten Flächen {110} die grössten Einschlüsse entsprechen.

Was die relative Geschwindigkeit der sich vom Würfel und Oktaeder erhebenden Ströme anbelangt, so beobachtet man unmittelbar die grössere Geschwindigkeit derselben auf der Würfelfläche, was mit den Forderungen der Theorie vollkommen übereinstimmt.

In den rotirenden Krystallisationsgefässen²⁾ waren die Ströme sehr klar zu sehen. Sie steigen die ganze Zeit hindurch senkrecht nach oben, und der Krystall wechselt fortwährend seine Orientirung gegen dieselben. Wenn die Würfelfläche nicht horizontal ist, so erheben sich die Ströme von der Oktaederfläche, sie sind dann kaum zu sehen. Sobald aber die Würfelfläche wieder horizontal wird, werden auch die Ströme recht scharf

¹⁾ Die Ausführung dieser Photographie habe ich der Liebenswürdigkeit von Prof. G. Wulff zu verdanken. Ich benutze die Gelegenheit, um ihm meinen besten Dank für die Initiative und werthvolle Hülfe bei meinen Versuchen auszusprechen.

²⁾ Ueber die Krystallisation in den rotirenden Gefässen siehe G. Wulff l. c. S. 502 und 508.

und eine Acceleration ihrer nach oben steigenden Bewegung ist zu bemerken.

Jetzt werde ich einige Worte über die Umstände, unter welchen man Krystalle ohne Einschlüsse erhält, sagen.

Herr G. Wulff bemerkt, dass der Krystall dann mit Einschlüssen überfüllt ist, wenn er als Resultat der Thätigkeit energischer Concentrationsströme erscheint, d. h. wenn er in stark übersättigter Lösung wächst¹⁾. Daraus könnte man a priori das Umgekehrte schliessen, nämlich: dass die in schwach übersättigter Lösung gewachsenen Krystalle keine Einschlüsse besitzen, und, je schwächer die Lösung übersättigt ist, desto grössere Garantie vorhanden wäre, dass wir in solcher Lösung fast vollständig durchsichtige Krystalle erhalten. Im Allgemeinen findet dies auch statt; auf die relative Durchsichtigkeit der Krystalle haben jedoch ausser dem Grade der Uebersättigung der Lösung viele andere Umstände Einfluss. Die von mir beobachteten Krystallisationen zeigen Folgendes:

1. Die Einschlüsse erscheinen unter denjenigen Flächen, welche am energischsten wachsen; sie häufen sich hauptsächlich unter den Combinationsecken derjenigen Flächen an, welche verschiedene Wachsthumsgeschwindigkeit besitzen.

2. Unter den breiten Flächen sind fast keine Einschlüsse, und bilden sie im Gegentheil einen trüben Anwachskegel unter den verwachsenden und verwachsenen Flächen. Mit anderen Worten: es befinden sich die Einschlüsse hauptsächlich in jener Partie des Krystalles, wo ein freier Zufluss einer grossen Menge des übersättigenden Ueberschusses stattfand, wenn auch die Lösung schwach übersättigt war.

3. Von mehreren in einem Gefässe gleichzeitig wachsenden Keimen erhält man neben einander Krystalle mit Einschlüssen, und andere ohne solche.

Die Einschlüsse erscheinen manchmal bloss in einem Theile des durchsichtigen Krystalles als Folgen des intensiveren Wachsens nach einer Richtung. Die Perturbationen der Ströme finden also sogar in schwach übersättigter Lösung statt, wenn der sich ausscheidende Ueberschuss sich unter die wachsenden Krystalle ungleichmässig vertheilt. Der gleichmässige Zufluss des Stoffes wird durch eine gleichmässige Anordnung der Krystalle auf dem Boden des Gefässes erreicht. Selbstverständlich ist bei der polyëdrischen Form der Krystalle und bei ihrer Anisotropie das Erreichen ihrer gleichmässigen Anordnung in der Ebene fast unmöglich. Deswegen wuchsen in meinen Versuchen zu gleicher Zeit durchsichtige und mit Einschlüssen überfüllte Krystalle, obgleich sie sich alle aus gleichen Keimen bildeten und unter gleichen Umständen (in einem Gefässe) wuchsen.

1) l. c. S. 460.

4. Irgend welche zufällige örtliche Störungen in der Lösung rufen die Erscheinungen der Einschlüsse in den Krystallen hervor. Zu solchen Perturbationen gehört es auch, wenn einer der Krystalle sehr rasch wächst und deshalb besonders starke Ströme hervorruft (weil er als Keim ein unförmliches Bruchstück, ein Zwillung oder ein Aggregat war).

Was diese Beobachtung anbetrifft, so bleibt es uns übrig, Folgendes zu constatiren: Die in den Strömen durch einen Krystall hervorgerufenen Perturbationen wirken nicht nur auf ihn selbst, sondern auch auf die in der Nähe befindlichen Krystalle, wenn diese Perturbationen stark genug sind.

5. Die Anwendung kleiner Kryställchen als Keime, sogar in stark übersättigter Lösung, giebt mehr Garantie zur Erzielung homogener Krystalle, als die Anwendung grosser Keime in schwach übersättigter Lösung.

So erhielt ich in Neun-Literversuchen bei 4% übersättigendem Ueberschusse, aus zehn sehr kleinen Keimen von zwei Millimeter und weniger ganz homogene Krystalle. Zehn solcher Keime in fünf Liter mit 2% übersättigendem Ueberschusse gaben dasselbe Resultat. Wenn ich jedoch in sehr schwach übersättigter Lösung (unter 1%) ziemlich grosse (gegen zwei Cubikcentimeter Volum), gut durchsichtige Krystalle legte, so erhielt ich Krystalle mit trüben Anwachskegeln unter den Würfelflächen; diese Anwachskegel befanden sich bloss da nicht, wo in Folge der kleinen Entfernung zwischen den Krystallen die Würfelflächen nicht verwuchsen; das Wichtigste dabei ist die Erscheinung der Einschlüsse nicht nur ganz nahe an dem Keime, sondern auch ihre Bildung bis zum Ende des Versuches, wenn die Uebersättigung bis zum möglichen Minimum gefallen war — d. h. die Anwachskegel durchdringen in den meisten Fällen die ganze Dicke der angewachsenen Kruste. Die meisten Einschlüsse unter den Würfelflächen erhielten diejenigen Krystalle, die auf den Oktaederflächen lagen; weniger Einschlüsse besaßen die auf dem Würfel liegenden Krystalle, und jene, welche auf dem Dodekaeder lagen, erschienen vollständig durchsichtig. Durch Verminderung der Lücken zwischen den Krystallen machte ich diese Anwachskegel schwächer; es war mir aber unmöglich, sie vollständig in den Versuchen mit grossen Keimen zu vermeiden.

Wenn man also grosse homogene Krystalle erhalten will, muss man eine grosse Menge nicht stark übersättigter Lösung nehmen und darin eine bedeutende Zahl möglichst kleiner Keime weiter züchten; die Lücken zwischen den Keimen dürfen nicht zu breit sein.

6. Wenn sich aus der Lösung, in welche die Keime gelegt wurden, Krystalle selbständig unabhängig von den Keimen ausscheiden, so enthalten diese secundären Krystalle grösstentheils keine Einschlüsse; wenn sie jedoch Einschlüsse haben, so ist die Menge derselben sehr unbedeutend und sie sind ganz regelmässig angeordnet, respective gegen die Combinationskanten streng orientirt.

In den Versuchen über das Wachsthum der Alaunkrystalle auf den fünf Millimeter grossen Keimen aus der Lösung, in welcher gegen 2,5% ursprünglicher übersättigender Ueberschuss vorhanden war, wurden die in die Lösung gelegten Keime im Laufe von 24 Stunden vom Anfange des Versuches viel grösser und blieben dabei durchsichtig. Zu dieser Zeit waren die Flächen {100} und {110} schon ziemlich breit. Erst am nächsten Tage fingen fast alle Krystalle an mit Einschlüssen zu wachsen (einige darunter blieben durchsichtig) und am vierten oder fünften Tage des Versuches wuchs schon eine durchsichtige Kruste auf derjenigen Zone, welche Einschlüsse hatte.

Ausser der ersten Generation von ausgeschiedenen Krystallen oder den weitergezüchteten Keimen erscheint eine zweite Generation von Krystallen zur Zeit, wenn die Konzentrationsströme das Maximum ihrer Stärke erreichen; wenn die Ströme schwächer werden, erscheint eine dritte Generation und zuweilen auch eine vierte. Meistentheils sind die Krystalle dieser secundären Bildungen tadellos, und die Einschlüsse, die sich darin manchmal befinden, sind sehr unbedeutend und ganz regelmässig angeordnet. Die Figur 2, S. 54 stellt nämlich den Durchschnitt des Anwachskegels von einem derartigen Kryställchen dar. Solche Krystalle sind meistentheils isosymmetrisch, die Flächen aller drei Formen sind fast gleichmässig entwickelt, haben keine Vicinalflächen und rufen besonders schwache Konzentrationsströme hervor, obwohl sie sich manchmal aus ziemlich stark übersättigter Lösung ausscheiden und von den daneben wachsenden grossen primären Krystallen sich dicke Bündel von deutlichen Konzentrationsströmen erheben.

Endlich, was die Umstände der Entstehung einschlussfreier Krystalle anbetrifft, kann ich folgenden recht interessanten Versuch anführen.

Ein grosser wasserklarer Kaliumaluminium-Alaunkrystall wurde im Laufe von 24 Stunden in seiner eigenen Lösung in einem rotirenden Gefässe weiter gezüchtet. Die Bedingungen waren folgende: 350 ccm Lösung, Uebersättigung 2%, Krystallisirgefäss acht Centimeter hoch, der Diameter des Bodens 7,5 Centimeter, Temperatur $+15^{\circ}\text{C.}$, zwei Umdrehungen in einer Minute, die Breite von {110} vor dem Versuche fünf Millimeter, von {001} sieben Millimeter. Während des Versuches waren starke Konzentrationsströme zu sehen. Nach dem Versuche war der Krystall noch immer durchsichtig, und zwischen der angewachsenen Kruste und dem Kern war kein Unterschied zu bemerken. Wie jedoch früher angegeben wurde, wuchsen grosse Keime in bewegungslosen Krystallisirgefässen sogar in 0,7% Uebersättigung weiter mit Einschlüssen. Der in der Lösung sich bewegende Krystall vermischte offenbar die Schlieren von verschiedener Dichte, was das Entstehen der Perturbationen in den Strömen an den Kanten hinderte.

§ 8. Allgemeine Uebersicht und einige kritische Bemerkungen.

Bei dem Krystallisationsprocesse eines löslichen Salzes in seiner Mutterlauge sehen wir von dem Momente an, in welchem sich auf dem Boden des Gefässes ein winziges Kryställchen ausgeschieden hatte, dass an diesem Processe bloss diejenige Menge des aufgelösten Stoffes theilnimmt, welche die Lösung bei der bestimmten Temperatur übersättigt. Einige Forscher (wie L. Wulff) behaupten, dass das Lösungsmittel während der Krystallisation »frei« wird. Solche Ansicht steht im Widerspruche mit dem Begriffe der »gesättigten Lösung«¹⁾, denn so wird eine Flüssigkeit genannt, in welcher der Krystall weder wächst, noch sich auflöst; eine solche Lösung erhält man entweder durch das so lange fortgesetzte Auflösen des Stoffes, bis dieser aufhört sich bei der angegebenen Temperatur zu lösen, oder durch Krystallisation des Ueberschusses des aufgelösten Stoffes bis zu seiner vollständigen Ausscheidung. Die sättigende Menge des Stoffes ist durch das Lösungsmittel bei einer gewissen Temperatur im bestimmten Verhältnisse gebunden, und ohne die Temperatur zu erniedrigen, oder ohne das Lösungsmittel durch Abdampfen zu entfernen, kann man diesen sättigenden Stoff nicht zur Ausscheidung bringen. Die gesättigte Lösung verhält sich gegen den Krystall indifferent. Sie bildet bloss das Medium, welches den wachsenden Krystallen den aus der Lösung sich ausscheidenden Stoff zuführt und ihn zwischen die Krystalle vertheilt. Die Concentration der Lösung während der Krystallisation kann in keinem Falle unter den Sättigungspunkt fallen, wenn die Temperatur nicht steigt.

Auf dem Krystalle lagert sich der die Lösung übersättigende Ueberschuss ab, infolge dessen erheben sich vom Krystalle Ströme der Lösung, welche in Folge des Wachsens des Krystalles weniger übersättigt wurde. Diejenigen Ströme, welche vom Krystalle nach oben steigen, rufen unterhalb fliessende Ströme, die zum Krystall hin gerichtet sind, hervor; letztere sind stärker übersättigt als die aufsteigenden und bringen neue Mengen des Stoffes herbei. Die Ströme erheben sich inzwischen, verdünnen zum Theil die Lösung unterwegs, erreichen die Oberfläche der Flüssigkeit, werden reflectirt²⁾, pflanzen sich in der oberen Schicht der Lösung fort und verdünnen diese Schicht. Diese Verdünnung durchdringt immer tiefer die Lösung vermittelt der Diffusion, und die niedersteigenden Ströme, welche als Resultat der nach oben steigenden erscheinen, führen den Krystallen immer weniger Stoff zu.

Die allgemeine Geschwindigkeit des Wachsens des ganzen Krystalles nimmt mit der Vergrösserung der Oberfläche des Krystalles zu und fällt mit der Erniedrigung der Uebersättigung. Im Allgemeinen wächst der

1) Siehe darüber G. Wulff l. c. S. 449, 454, 461, 467, 468.

2) Siehe die Arbeit von G. Wulff l. c. Taf. VII.

Krystall anfangs sehr langsam; wenn er eine gewisse Grösse erreicht, so ruft er immer energischere Ströme hervor, und sein Wachsthum nimmt sehr rasch zu. Nachdem die Concentrationsströme ein gewisses Maximum der Geschwindigkeit erreicht haben, bemerkt man wieder eine Verkleinerung der Wachsthumsgeschwindigkeit des Krystalles, die Ströme und der Zuwachs des Krystalles werden schwächer, die Ströme verkürzen sich und verschwinden endlich vollständig. Eine scheinbare Wachsthumsgrenze tritt ein. Die Lösung ist inzwischen noch übersättigt: mit dem festen Stoffe geschüttelt oder berührt, scheidet die Lösung einen feinen krystallinischen Niederschlag des übersättigenden Ueberschusses aus¹⁾.

Wenn die Ströme ihre volle Stärke erreicht haben, erscheinen secundäre Generationen von Krystallen. Das bedeutet aber nicht, wie Manche meinten (Retgers), dass die primären Krystalle nicht mehr zu wachsen im Stande wären. Im Gegentheil, man sieht unmittelbar, wie sie manchmal noch energisch wachsen und starke Ströme hervorrufen. Die Ausscheidung dieser secundären Krystalle führt vielmehr zu dem Gedanken, dass in der Lösung, hauptsächlich wenn sie in grosser Menge vorhanden ist, ein Moment eintritt, wo die allgemeine Circulation in der Lösung in einzelne Systeme zerfällt. In diesem Momente entsteht eine besondere Schwierigkeit für die Uebertragung der gesammten Uebersättigung zu allen anwesenden Krystallen, und deswegen scheidet sich zu dieser Zeit der übersättigende Ueberschuss selbständig aus. Alle diese secundären Krystalle sind immer homogen und erreichten in meinen Versuchen über zwei Cubikcentimeter Grösse. Sie wachsen gewöhnlich sehr gleichmässig und ruhig, obgleich, wie ich vorher bemerkte, von den grossen, daneben wachsenden, aus den Keimen entstandenen Krystallen sich starke Ströme erheben.

Man kann also schliessen: Die Geschwindigkeit des Wachsthums des ganzen Krystalles nimmt zu mit der Vergrösserung seiner Oberfläche.

Alles in diesem Kapitel Gesagte scheint mir schon lange bekannt und ganz elementar zu sein. Indessen giebt es Arbeiten, in welchen andere Meinungen ausgesprochen wurden. Hr. Ludwig Wulff schreibt nämlich²⁾: »Die Lösungen bei den meisten Versuchen, Krystalle zu ziehen, sind nicht durch die ganze Menge gleich concentrirt, besonders nicht bei schwankenden Temperaturen, sondern am Boden ist die Lösung ein wenig concentrirter. Je grösser der Krystall wird, in desto höhere Schichten ragt derselbe hinein. Treten nun Unterconcentrationen ein, so sind die oberen Partien der grossen Krystalle denen sehr ausgesetzt und es lösen sich leicht dieselben unter Aetzung oder Abrundung. Die abgelösten Krystalltheile

1) Erklärung s. G. Wulff l. c. S. 462.

2) N. Jahrb. f. Min. etc. 1896, 2, 434.

geben zur Bildung concentrirterer Lösungstheile Veranlassung, die zu Boden sinken, wo sich dann leicht Ueberconcentration und Neubildung von Krystallen einstellen. Sind erst kleine Krystalle vorhanden, so befinden sich diese in günstigerer Lage als die grossen Krystalle, aber nicht, weil diese nicht mehr hätten wachsen können, sondern weil ihnen die Zufuhr von Substanz abging.« Der Autor bemerkte also die von O. Lehmann beschriebenen Concentrationsströme nicht. Aus seinen citirten Worten könnte man schliessen, dass unmittelbar bei der Krystalloberfläche sich ein zu Boden sinkender Strom befindet, was unrichtig ist; denn neben dem, sogar aus schwach übersättigter Lösung wachsenden Krystalle sehen wir nach oben steigende Ströme, die ihn so eng umhüllen, dass sie keine Möglichkeit der Existenz von anderen Strömen in der Nähe des Krystalles bieten. Hr. L. Wulff behauptet, dass die Lösung während der Krystallisation bei constanter Temperatur ungesättigt werden kann. Nun dürfte aber doch unzweifelhaft bekannt sein, dass Krystalle sich bloss aus übersättigter Lösung ausscheiden; die Uebersättigung der Lösung fällt je nach dem Wachstume der Krystalle, und die Deconcentrirungsgrenze der übersättigten Lösung ist der Sättigungszustand. Diese Grenze überschreitet die Deconcentrirung nicht. Nach den Worten von Hrn. L. Wulff findet in der Lösung gleichzeitig das Wachsthum und die Auflösung des Krystalles statt ¹⁾. Indem ich die theoretische Seite dieser Frage übergehe, welche der Behauptung von Hrn. L. Wulff vollständig widerspricht, kann ich sagen, dass ich öfters, und zwar mannigfache verschiedene Substanzen, bei constanter Temperatur aus einer dünnen Schicht der Lösung krystallisirte und die Krystallisation bis zu derjenigen Grenze brachte, welche zu erreichen möglich war; man controlirt dies durch Beobachtung der Ströme und durch das Gewicht der Krystalle nach dem Versuche. Meine Krystalle wuchsen manchmal so weit aus, dass sie die Oberfläche der Lösung berührten, und die Lösung, nachdem die Krystalle herausgenommen wurden, schied weiter keinen Niederschlag aus; man konnte aber weder mit blossem Auge, noch unter dem Mikroskope Aetzfiguren an den Krystallen finden, und ihre Kanten und Ecken waren nicht abgerundet.

Auf S. 435 der citirten Abhandlung von L. Wulff lesen wir: »So können sich sehr wohl die Fremdkörper auf der Oberfläche so ansammeln, dass die Diffusionserscheinungen an der Oberfläche dadurch gehemmt werden.« Meine früher angegebenen Beobachtungen über die Trübungen in der Lösung und von ihrer Anordnung auf dem Krystalle widerlegen diese Meinung des Autors. Wenn man den mit der Trübung bedeckten Krystall von der Seite betrachtet, sieht man, dass die Leinwand- und Löschpapierfasern und die Flocken des basischen Salzes fast senkrecht über der Kry-

1) Siehe G. Wulff l. c. S. 468. O. Lehmann, Molekularphysik 1, 299.

stalloberfläche schweben und sie kaum berühren. Deswegen wachsen auch diese Körperchen nicht in den Krystall hinein, sie steigen gleichzeitig mit dem Wachsen der Fläche (111) nach oben, denn sie liegen nicht auf der Oberfläche des Krystalles: sie werden durch die Concentrationsströme von der Oberfläche auf eine gewisse Entfernung hin fortgerissen. Unter diesen Umständen kann also die Diffusion durch diese Fremdkörper nicht gehemmt werden. Da die Lösungen sogar durch Membranen diffundiren, so können diese Fremdkörper die Diffusion auch dann nicht hemmen, wenn die Ströme verschwinden und die Trübung sich auf der Krystalloberfläche absetzt.

Hr. L. Wulff sagt endlich Folgendes¹⁾: »O. Lehmann hat ja durch seine Untersuchungen gezeigt, dass die Krystalle um sich einen Hof von minder concentrirter Lösung haben. Bildet sich also ein Krystall, so entsteht er in einer Flüssigkeitspartie, die stärker concentrirt ist, als später seine unmittelbare Umgebung. Es muss erst durch den Krystall sowie Substanz an sich genommen werden, bis der Hof ausgebildet ist; erst wenn die Hofbildung vollendet ist, beginnt das langsame Wachsthum. So haben wir im Wachsthum der Krystalle zwei Stadien zu unterscheiden. Bei sehr kleinen Dimensionen nimmt die Wachsthumsgeschwindigkeit schnell ab, bis die Hofbildung vollendet ist, dann steigt sie langsam mit der Grösse der Krystalle. Dies gilt natürlich nur für Normalverhältnisse; in überconcentrirter Lösung können grosse Krystalle ja auch noch schnell wachsen.«

Was »Krystallisationshof« bedeutet, wissen wir aus der Arbeit Hrn. G. Wulff's l. c. S. 460.

Die Wachsthumsgeschwindigkeit des kleinen Krystalles nimmt nach den Worten von L. Wulff schnell ab und dann wieder langsam zu. In Wirklichkeit jedoch geschieht es gerade umgekehrt: die Wachsthumsgeschwindigkeit nimmt nur zu von dem Momente an, wenn der Krystall entsteht, bis die Concentrationsströme ihre volle Stärke erreicht haben; später nimmt die Wachsthumsgeschwindigkeit ab, je nach der Verminderung der Ströme, indem sich alsdann nur noch die Reste des übersättigenden Ueberschusses ausscheiden.

Endlich ist nach der Meinung von Hrn. L. Wulff das Wachsthum des Krystalles in der übersättigten Lösung eine »anormale« Erscheinung. Wann kann man also das Wachsthum des Krystalles »normal« nennen, und in welchen Lösungen erhielt der Autor seine Krystalle?

1) S. 136.