XXVII. Beobachtungen über Variation der Krystalltracht des Chlornatriums.

Von

A. Körbs in Leipzig.

(Mit 1 Textfigur.)

Es sind im folgenden noch einige Versuche darüber angestellt worden, welchen Einfluß Lösungsgenossen auf die Krystallform des Chlornatriums zeigen. Es gelang zwar, den bisher bekannten wenigen Stoffen, welche eine bemerkenswerte Wirkung auf die Krystallisation des Kochsalzes ausüben, einige neue hinzuzufügen, irgend eine Andeutung aber darüber, welche den wirksamen Substanzen gemeinsame Eigenschaft wohl die Änderung der Krystallform hervorbringe, konnte nicht entdeckt werden; dieses ebenso interessante wie auch wichtige Gebiet bedarf noch sehr der Aufklärung.

Welche bedeutende Rolle die Beschaffenheit der Mutterlauge bei der Krystallisation spielt, zeigt beispielsweise ein Blick in ein Handbuch der Chemie, besonders der organischen Chemie. Wie häufig kann man dort finden, daß ein Stoff aus verschiedenartigen Mutterlaugen in oft weit von einander abweichenden Formen krystallisiert! So ist gar nicht selten, daß dieselbe Substanz aus der einen Lösung in dünnen Blättchen und Schuppen, aus einer anderen dagegen in langen, feinen Nadeln krystallisiert.

Desgleichen dürfte wohl auch die oft sehr verschiedene Ausbildungsweise vieler Mineralien und das Gebundensein dieser Gegensätze an besondere Localitäten nicht zuletzt darin begründet sein, daß deren Mutterlaugen durch mancherlei Beimengungen verunreinigt waren.

Auch ist die Literatur nicht arm an hierher gehörigen Notizen und Untersuchungen.

Die älteste Beobachtung ist wohl die des Abbé Haüy, daß Kochsalz aus Urin in Oktaëdern krystallisiert. — Gleichzeitig mit dieser Tatsache findet sich in der »Cristallographie«¹⁾ von Romé de l'Isle erwähnt, daß Salmiak,

1) Paris 2. édition 1783, 1, 379.

welcher in reiner Mutterlauge nur dendritische Wachstumsformen bildet, aus Urin in schönen Würfeln wächst¹⁾. Als Beobachter dieser Erscheinung werden Rouelle und Berniard genannt. — Le Blanc²⁾ entdeckte, daß aus einer schwach alkalischen Mutterlauge Alaun nicht wie gewöhnlich in Oktaëdern, sondern in Würfeln abgeschieden wird. — Sehr beachtenswert sind hier auch Untersuchungen von Beudant³⁾: »Sur les causes qui déterminent les variations des formes cristallines d'une même substance minérale«, auf die letzthin Zirkel⁴⁾ die Aufmerksamkeit wieder gelenkt hat. Diese Arbeit Beudants enthält viele und interessante Beobachtungen, die, wie es scheint zum Teil in Vergessenheit geraten sind; bei neueren Untersuchungen zum wenigsten, welche von Beeinflussung der Krystallisation durch Lösungsgenossen handeln, fanden sie keine Berücksichtigung. So beobachtete Beudant unter gewissen Bedingungen Formveränderungen der Krystalle von Eisensulfat, Kupfersulfat, Alaun, Chlornatrium, Salmiak, saurem Kaliumsulfat, dem Doppelsulfat von Kalium und Magnesium und dem Doppelsulfat von Kalium und Kupfer. — Nach Pasteur⁵⁾ zeigen die Krystalle von doppelt äpfelsaurem Ammoniak hemiëdrische Flächen, wenn die Mutterlauge durch ihre eigenen Zersetzungsproducte etwas verunreinigt ist. — Frankenheim⁶⁾ gibt an, daß aus einer Lösung von Chlornatrium Oktaëder entstehen, wenn in ihr Natronlauge und Kleesalz zugegen sind. Retgers⁷⁾ kann dies jedoch nicht bestätigen. — A. Knop⁸⁾ erhielt Kochsalz bei der Krystallisation aus Urin in Achtundvierzigflächnern. — K. v. Hauer⁹⁾ stellte ausführliche Beobachtungen an über den Einfluß von Lösungsgenossen auf die Krystallisation von essigsaurem Strontium, chlorsaurem Natrium, bromsaurem Natrium, Nickelsulfat, Baryumchlorid, Bleinitrat, Kaliummangansulfat, Kalium- und Ammonium-Eisenoxydulsulfat und Magnesiumsulfat. — Bertrand¹⁰⁾ macht davon Mitteilung, daß sich Chlornatrium aus natriumcarbonathaltiger Lösung in Oktaëdern ausscheidet, was jedoch Retgers ebenfalls nicht zugeben kann. — Die gyroëdrische Hemiëdrie des Salmiaks entdeckte Tschermak¹¹⁾ an Krystallen, welche in einer durch Eisenchlorid verunreinigten Mutterlauge entstanden waren. — R. Brauns findet, daß die Gegenwart von Chlorcalcium und

1) Vergl. hierüber auch: Fourcroy und Vauquelin, *Annales de chimie* **32**, 430.

2) *Cristallotechnie*, Paris 1802.

3) *Annales des mines* 1818.

4) *Tscherm. min. u. petr. Mitt.* 1906, **25**, 351.

5) *Comptes rendus* 1856, **43**, 796.

6) *Poggendorffs Annalen* **111**, 58.

7) *Zeitschr. f. phys. Chemie* **9**, 298. Ausz. diese Zeitschr. **24**, 417.

8) *Annalen der Chemie* 1863, **127**, 68.

9) *Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst.* 1877, 57 u. 1878, 345. Ausz. diese Zeitschrift **6**, 524.

10) Diese Zeitschr. **2**, 499.

11) *Min. u. petr. Mitt.* 1882, **4**, 534. Ausz. diese Zeitschr. **7**, 599.

Magnesiumsulfat in Solutionen von Natrium- und Kaliumchlorid ein Krystallisieren dieser zwei Stoffe in Oktaëdern bewirkt. — Bei dem langsamen Zergehen von sich lösendem Carnallit beobachtete L. Wulff¹⁾ die Bildung von Chlorkaliumwürfeln, welche auch Oktaëderflächen aufwiesen. — Sehr eingehend sind die schon erwähnten Untersuchungen von J. W. Retgers²⁾ über die Wirkung von Lösungsgenossen bei der Krystallisation der Alkali-Haloidsalze. Nach Retgers wird eine Veränderung der Krystallform des Chlornatriums von allen in der Literatur bis dahin als beeinflussend angegebenen Substanzen nur durch den Harnstoff verursacht, zu dem auf Grund der Versuche dieses Forschers noch Cadmium- und Chromchlorid, auch Alkohol treten; viele andere der Chlornatriumlösung zugesetzte Stoffe erwiesen sich ihm als völlig wirkungslos. — Schließlich handelt eine erst kürzlich erschienene Arbeit von Hilda Gerhart³⁾ darüber, in welcher Weise Lösungsgenossen die Krystalltracht von Doppelsulfaten variieren.

Nach den vorliegenden Beobachtungen etwas Zusammenfassendes über die Tätigkeit von Lösungsgenossen zu sagen, ist sehr schwer. Nicht nur bei verschiedenen Substanzen, sondern auch für einen und denselben Stoff sind die Agentien, welche die Krystallisation beeinflussen, so heterogener Natur, daß sich irgend ein gemeinsamer Gesichtspunkt über die letzteren kaum gewinnen läßt.

Nach P. Curie⁴⁾ kann die Wirkung der Lösungsgenossen darauf zurückgeführt werden, daß diese in bestimmter Weise die Oberflächenspannung zwischen Krystall und Flüssigkeit ändern und so die Entstehung ungewöhnlicher Krystallformen verursachen. — Retgers meint, daß die Capillarattraction, welche verschiedene Krystallflächen gegenüber reiner Mutterlauge besitzen, durch Zusatz eines wirksamen Lösungsgenossen dahin geändert werde, daß das Maximum der Attraktionskraft von den normalen auf andere Flächen übergeht. Eine experimentelle Prüfung dieser beiden Ansichten dürfte jedoch nicht unerhebliche Schwierigkeiten bieten.

Eine andere Erklärung⁵⁾ ist noch die folgende: Nach F. Becke⁶⁾ umgibt sich ein wachsender Krystall mit Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit; da diese nun aber von dem Lösungsmittel abhängig ist, so können aus verschiedenartigen Mutterlaugen auch abweichende Krystallformen hervorgehen.

Nimmt man hiernach mit bezug auf das Kochsalz an, daß in reiner Chlornatriumlösung, die den Würfel als normale Form ausscheidet, dieser eine

1) Sitzber. d. k. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1894, 387. Ausz. diese Ztsch. 27, 521.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 267. Ausz. diese Zeitschr. 24, 417.

3) Tschemm. min. u. petr. Mitt. 1906, 24, 359.

4) Bull. soc. min. 1885, 8, 145. Ausz. diese Zeitschr. 12, 654.

5) R. Brauns, »Chemische Mineralogie«, S. 143.

6) Tschemm. min. u. petr. Mitt. 11, 424. Ausz. diese Zeitschr. 21, 185.

geringere Löslichkeit hat, d. h. daß er bei einem niedrigeren Sättigungsgrade mit der Mutterlauge im Gleichgewicht ist, als unter denselben Bedingungen das nicht normale Oktaëder, so müßte bei einer stark mit Harnstoff versetzten Lösung, für welche das Oktaëder die stabile Gestalt ist, das Verhältnis der beiden Krystallformen zu einander ein umgekehrtes sein; das Oktaëder würde also hier in der Löslichkeit unter dem Würfel stehen. Diese Umkehr der gegenseitigen Stellung von Oktaëder und Würfel durch Harnstoff müßte sich nun mehr oder weniger deutlich bemerkbar machen, wenn man verfolgt, welchen

Verlauf die mit Harnstoffzusatz bekanntlich eintretende Löslichkeitserniedrigung des Chlornatriums in Wasser nimmt. Wie nebenstehende Zeichnung veranschaulicht, kann das Oktaëder seine Stellung über dem Würfel, welche es in reiner Mutterlauge hat, durch Zusatz von Harnstoff nur dann verlieren, wenn dieser die Löslichkeit des Oktaëders in einem stärkeren Grade herabdrückt, als die des Würfels, d. h.

wenn die Curve OO' , welche die Löslichkeitsdepression des Oktaëders darstellt, steiler ist als die für den Würfel WW' , und die beiden Linien so in P zum Schnitt kämen. Hiermit aber erhielte die reelle, der Beobachtung zugängige Curve für die Löslichkeitsdepression des Chlornatriums WPO' in P einen Knick, — das Gebiet links von P würde der Würfel, jenes rechts von P würde das Oktaëder beherrschen — und dieser Knick müßte festzustellen sein, wenn man, wie erwähnt, verfolgt, wie die Löslichkeit des Chlornatriums in Wasser mit wachsendem Harnstoffzusatz sinkt. Sei es nun, daß der Unterschied der Löslichkeiten von Würfel und Oktaëder zu gering ist, und der erwähnte Knick infolgedessen zu wenig markant wird, sei es auch, daß die gemachten Voraussetzungen nicht zutreffend sind, zum wenigsten gelang es mir nicht, durch Messungen die gesuchten Verhältnisse festzustellen.

Da die Wirkung eines Lösungsgenossen in nicht unerheblichem Maße davon abhängig ist, mit welcher Geschwindigkeit eine zu beeinflussende Krystallbildung erfolgt, so sind die nun ausgeführten Krystallisationen in der Weise angestellt worden, daß sie stets eine Dauer von mindestens zwei bis drei Tagen hatten, und nur zuweilen wurde zwecks schnellerer vorläufiger Orientierung das Entstehen der Krystalle aus heißgesättigten Lösungen unter dem Mikroskope verfolgt. Retgers beobachtete in der Hauptsache auf die letztere Art, bei der aber die Gefahr besteht, daß leicht ein vorhandener Einfluß nur undeutlich oder gar nicht zutage tritt. Dies ist vielleicht auch der Grund, weshalb Retgers manche Angabe, die sich in der

Literatur findet, nicht bestätigen konnte; so fand er den Borax bei der anfänglichen und raschen mikroskopischen Krystallisation von Chlornatrium völlig wirkungslos, während bei meinen Versuchen, welche sich über längere Zeitdauer erstreckten, beobachtet wurde, daß die Würfel dieses Salzes, welche sich aus einer boraxhaltigen Mutterlauge am Ende abgeschieden hatten, tatsächlich meist oktaëdrische Eckenabstumpfungen aufwiesen; Borsäure und Chlorcalcium zeigten ebenfalls einen geringen Einfluß in derselben Richtung. Andere Stoffe dagegen, wie Natronlauge und Kleesalz (Frankenheim), Natriumcarbonat (Bertrand), sowie Phosphate und Oxalsäure, die Retgers in Lehrbüchern als wirksam angegeben fand, erwiesen sich wie bei den Versuchen dieses Forschers, so auch bei den meinigen als untätig. Es ist zwar nicht ganz ausgeschlossen, daß bei sehr langsamer Krystallisation gleichfalls durch diese Stoffe noch eine Wirkung zu constatieren ist, aber sie wäre dann sicher verschwindend gering gegen den starken Einfluß, welchen z. B. Harnstoff oder Chromchlorid hat.

Es möge hier noch auf eine Erscheinung an den Chlornatriumkrystallen hingewiesen werden, welche leicht Grund zu Irrtum geben kann. Auch Retgers erwähnt dieselbe des öfteren, und er hält es für wahrscheinlich, daß diese oder jene unzutreffende Angabe, welche in der Literatur vorliegt, mit der Annahme einer solchen Täuschung ihre Erklärung finde. »Sehr merkwürdig ist die Erscheinung, (welche außer beim Chlornatrium auch bei Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium usw. angetroffen wird), daß nur eine Würfelfecke durch eine Oktaëderfläche abgestumpft wird, welche letztere oft auffallend stark entwickelt ist, so daß hierdurch bisweilen fast ein Drittel des ganzen Würfels wie weggeschnitten ist, während die übrigen Würfecken vollkommen scharf sind.« Man kann diese Eckenabstumpfung besonders häufig bei raschen Krystallisationen beobachten, welche unter dem Mikroskope verfolgt werden; aber schon die Tatsache, daß die Abstumpfungsfläche oft ziemlich rauh erscheint, worauf auch Retgers hinweist, läßt vermuten, daß es sich um eine wirkliche Oktaëderfläche nicht gut handeln kann. Völlig einleuchtend wurde dies noch, als beobachtet werden konnte, daß jene Fläche nicht stets dieselbe Orientierung an den Krystallen einnimmt. In den bei weitem meisten Fällen zwar handelt es sich um eine ganz regelmäßige Eckenabstumpfung, aber es kommt auch vor, daß die modifizierende Fläche überhaupt ihren oktaëdrischen Charakter einbüßt und zuweilen sogar zu einer Kantenabstumpfung wird. Die scheinbar so höchst eigentümliche Erscheinung erklärt sich schließlich auf eine sehr einfache Weise. Die unvollkommene Ausbildung der Kochsalzwürfel rührt zweifellos daher, daß diese an der Oberfläche der Mutterlauge, wo die Abkühlung oder Verdampfung am intensivsten wirkt, entstanden und schwimmend weitergewachsen sind, und jene Abstumpfungsfläche ist die Fläche, mit welcher sich die Kryställchen an den Flüssigkeitsspiegel heften.

Daß man nicht leichter zu diesem Schlusse kommt, liegt daran, daß die schwimmend gewordenen Individuen, besonders weil bei der mikroskopischen Beobachtung Erschütterungen des Krystallisiergefäßes nicht gut zu vermeiden sind und die Regel bilden, leicht zu Boden fallen und dort unter völlig regelmäßigen, innerhalb der Flüssigkeit gewachsenen Würfeln liegend zur Beobachtung kommen, so daß es allerdings auf den ersten Blick unbegreiflich erscheinen kann, wie die einen Krystalle die eigentümlichen Eckenabstumpfungen zu zeigen vermögen, während dicht neben jenen andere Würfel sich vollständig und gut ausbildeten. Wenn man die Erscheinung unter dem gegebenen Gesichtspunkte betrachtet, kann man sich von der Richtigkeit dieser Erklärung allenthalben überzeugen. So schied eine und dieselbe heißgesättigte Chlornatriumlösung in einem offenen Uhrglase bei der Abkühlung viele unvollständige Würfel, in einem Glaskölbchen dagegen, wo die Flüssigkeit rings umschlossen war und keine freie Oberfläche hatte, nur gut ausgebildete Krystalle ab. Wurde die Mutterlauge im Uhrglase mit etwas Öl überschichtet, so erfolgte die Krystallabscheidung auch ganz regelmäßig. Bei langsamer Krystallisation in größeren Schalen bilden sich zuweilen am Flüssigkeitsspiegel ebenfalls Individuen aus, die schwimmend weiterwachsen, und man erkennt an ihnen bei genauer Betrachtung unschwer die Pseudooktaëderfläche wieder, die einem von der mikroskopischen Beobachtung her bekannt ist. — Auf diese Weise verliert die von Retgers mehrfach erwähnte, einmalig auftretende große Oktaëderfläche ihre Merkwürdigkeit, und es bleibt nur interessant, daß die Fläche, mit welcher sich die schwimmend wachsenden Chlornatriumkrystalle an die Oberfläche der Mutterlauge heften, fast durchgängig die Lage einer Oktaëderfläche besitzt.

In der Hoffnung, dadurch irgend eine Gesetzmäßigkeit zu entdecken, wurden nun bei den folgenden Krystallisationsversuchen der Mutterlauge zunächst Substanzen beigefügt, die dem so wirksamen Harnstoff verwandt sind oder einigermaßen nahe stehen; Retgers untersuchte von solchen den oxalsäuren und den Schwefelharnstoff, die beide jedoch wenig in Wasser löslich sind, sowie Acetamid; eine Formveränderung der Chlornatriumkrystalle verursachten die drei Stoffe nicht. Außer diesen kamen bei meinen Versuchen noch zur Verwendung: Diphenylharnstoff, Phenylthioharnstoff, Diacetamid, Succinamid, Oxaluramid, jedoch versagten diese Zusätze gänzlich; dagegen gelang es, in Formamid einen Körper aufzufinden, der nicht nur in seinem Verhalten dem Harnstoffe gleicht, sondern diesen noch bei weitem übertrifft; es dürfte Formamid wohl von den bisher als wirksam bekannten Substanzen diejenige sein, welche die normale Krystallisation des Kochsalzes am intensivsten verändert. Während von Harnstoff eine ziemlich beträchtliche Menge zu einer Chlornatriumlösung gesetzt werden muß, wenn an den sich abscheidenden Krystallen Oktaëderflächen auftreten sollen, so bedarf es nur einer geringen Beifügung von Formamid, um Kubooktaëder

und einer nur wenig größeren, um reine Oktaëder entstehen zu lassen. Gleichzeitig hat Formamid auch einen günstigen Einfluß auf die Reinheit der Krystalle; während aus reiner Mutterlauge gewöhnlich nur trübe Kochsalzwürfel hervorgehen, sind die in formamidhaltiger Lösung abgeschiedenen Oktaëder völlig klar und einschlußfrei; die Größe der letzteren ist ganz die normale der künstlichen Chlornatriumkryställchen, deren Dimensionen wohl selten über 2 Millimeter hinausgehen.

Es wurden ferner versucht Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Saccharin, Acetanilid, Anilin, Hydroxylamin, sowie einige Amine der Fettreihe, so Dimethylamin, Trimethylamin, Di- und Triäthylamin, auch Methylaminchlorhydrat und methylsulfonsaures Amin, einen Erfolg ließen jedoch alle diese Substanzen vermissen.

Im Anschluß an die Wahrnehmung Retgers', daß aus Alkohol, der heiß mit Kochsalz geschüttelt worden war, Kubooktaëder dieses Salzes entstanden, wurde jetzt ferner das Verhalten einiger anderer Alkohole geprüft, so Methylalkohol, Propyl-, Butyl-, auch Monophenylalkohol, die gesuchte Analogie dieser mit dem Äthylalkohol konnte jedoch nicht entdeckt werden.

Einen sehr wirksam die Krystallisation des Chlornatriums beeinflussenden Stoff gelang es nun weiter in hochconcentrierter Essigsäure (Eisessig) aufzufinden. Sättigt man Eisessig mit jenem Salze, so scheiden sich bei einer Verdampfung aus der Säure nur kleine, scharfe und wunderbar klare Oktaëderchen ab; auch hier hängt also Formbeeinflussung und günstige Wirkung auf die Reinheit der Krystalle eng zusammen. Es wurden nun sogleich die nahen Verwandten der Essigsäure, die Mono-, Di- und Trichloressigsäure als Zusätze einer Kochsalzlösung beigegeben; eigentümlicherweise aber versagten diese Stoffe gänzlich; sie zeigten auch nicht die Spur eines Einflusses. Dagegen erwiesen sich essigsäure Salze als Lösungsgenossen mehr oder weniger activ; so krystallisierten aus einer mit Ammoniumacetat versetzten Lösung leicht Kubooktaëder, oft sogar reine Oktaëder von Chlornatrium; bei Natriumacetat war der Einfluß etwas geringer, doch konnten hier Kubooktaëder noch vielfach beobachtet werden; am wenigsten verursachte Bleiacetat eine Veränderung. — Hiernach wurde noch eine Reihe anderer organischer Säuren als Lösungsmittel oder Mutterlaugezusätze verwendet, — die Mineralsäuren: Schwefel-, Salz-, Phosphor- und Salpetersäure zeigten sich ganz wirkungslos — so: Ameisensäure, Buttersäure, Amidopropion-, Asparagin-, Weinsäure, Phenol, Pikrinsäure, aber diese blieben sämtlich passiv; sehr interessant dagegen ist das Verhalten von Glykokoll (Amidoessigsäure). — Retgers hält es für unwahrscheinlich, daß Kochsalz aus einer irgendwie zusammengesetzten Mutterlauge je in anderen Formen werde zu erhalten sein als in Würfeln und Oktaëdern. Eine Verwendung von Glykokoll als Lösungsgenossen widerlegt diese Ansicht. Die Chlornatriumindividuen, welche aus einer durch jenen Stoff verunreinigten Mutterlauge ent-

standen, erwiesen sich als Combinationen von mehreren Pyramidenwürfeln, an welchen, wenn der Zusatz von Glykokoll geringer war, auch Würfel-
flächen auftraten. Die Krystalle waren so scharf ausgebildet, daß sie exacte
Messungen gestatteten. Mit den größten Flächen war die Form {310} aus-
gebildet, welche vorherrschte. Viel kleinere Flächen besaßen die Tetrakis-
hexaëder {430} und {210}, ganz feine streifenartige Flächen wies schließlich
{510} auf. Die zugehörigen berechneten Winkelwerte sind:

$$\begin{aligned}(100):(210) &= 26^{\circ}34' \\ (100):(430) &= 36^{\circ}52' \\ (100):(320) &= 33^{\circ}44\frac{1}{2}' \\ (100):(510) &= 44^{\circ}18\frac{1}{2}'\end{aligned}$$

In Pyramidenwürfeln krystallisiertes Chlornatrium wurde auch schon
in der Natur beobachtet. So fand v. Kobell bei Berchtesgaden tetrakis-
hexaëdrisches Steinsalz. Die gleiche Ausbildung zeigten auch noch Krystalle
von Starunia in Galizien¹⁾ und solche von Kalusz²⁾.

Da diese natürlichen Individuen nun aber die Gestalt {201} zeigten,
so hätte man im voraus wohl erwartet, daß, wenn durch Lösungsgenossen
überhaupt Tetrakis-hexaëder am Chlornatrium könnten hervorgerufen werden,
diese wahrscheinlich ebenfalls jene Form haben würden. Die Vermutung
zeigte sich hier jedoch nicht bestätigt.

Schließlich konnte eine Veränderung der normalen Krystallisation des
Natriumchlorides noch wahrgenommen werden, wenn diese in Pyridin vor
sich ging. Das Verhalten des Pyridins dürfte ungefähr dem des Alkohols
gleichkommen; aus beiden Flüssigkeiten scheiden sich zwar keine vollständigen
Oktaëder, aber schöne, klare Kubooktaëder ab.

Außer den erwähnten Stoffen wurden noch eine Anzahl anderer —
organischer wie anorganischer — versucht, welche ohne alle Regel ausge-
wählt worden waren, um auf dem Wege des Zufalles vielleicht noch etwas
zu erreichen; die Bemühungen waren jedoch ohne Erfolg.

Demnach sind die bis jetzt bekannten Stoffe, welche einen bedeuten-
deren Einfluß auf die Krystallisation des Kochsalzes ausüben, die folgenden:

Harnstoff,
Formamid,
Chrom-
Cadmium- } chlorid,
die Mischung von Calciumchlorid und Magnesiumsulfat,
Alkohol,

¹⁾ Pelikan, Tscherm. min. u. petr. Mitt. 1891, 12, 482. Ausz. diese Zeitschr. 24, 434.

²⁾ Niedz wiecki, Tscherm. min. Mitt. 1877, 95. Ausz. diese Zeitschr. 1, 517.

Pyridin,
Eisessig,
Ammoniumacetat, sowie andere essigsäure Salze,
Glykokoll.

Durch Auffinden der Wirkung des Glykokolls ist es nun schon möglich, Chlornatriumkrystalle leicht in dreifach verschiedener Ausbildung zu erhalten: als Würfel, als Oktaëder und als Combinationen mehrerer Pyramidenwürfel, und es spricht nichts dagegen, daß durch andere Lösungsgenossen vielleicht auch noch weitere Krystallformen des regulären Systemes zum Entstehen gebracht werden können, wie beispielsweise das Rhombendodekaëder.

Als sehr bemerkenswert ist noch zu erwähnen, daß sich die Wirkung des Glykokolls, Kochsalz in Pyramidenwürfeln krystallisieren zu lassen, mit dem Einflusse, welchen z. B. Formamid als Lösungsgenosse aufweist, zu addieren vermag, wenn diese beiden Stoffe gleichzeitig in einer Chlornatriumlösung enthalten sind, und es ist interessant zu verfolgen, wie durch Variation der Zusammensetzung der Mutterlauge sich erreichen läßt, daß von den drei möglichen Ausbildungsweisen entweder eine allein an den Kochsalzindividuen auftritt, oder auch, daß alle drei Formen gleichzeitig die Krystalle begrenzen und Combinationen bilden.

Sieht man nun danach, welche den oben angeführten activen Lösungsgenossen gemeinsame chemische oder physikalische Eigenschaft wohl die sonderbare Wirkung haben mag, so läßt sich eine solche schwer entdecken. Am ehesten könnte vielleicht noch von Wichtigkeit erscheinen, daß die aufgezählten Substanzen alle mehr oder weniger begierig sind, Wasser anzuziehen; freilich erhebt sich dann sofort das Bedenken, daß Cadmiumchlorid wie auch Glykokoll dieses Bestreben nur in geringem Maße zeigen, und andererseits Stoffe, welche in hohem Grade zerfließlich sind und daher sich ebenfalls activ verhalten müßten, gänzlich unwirksam sind (wie z. B. die Chloressigsäuren). Ferner wäre auch befremdlich, daß die wasseraddierende Eigenschaft, welche hier in der Grenzschicht zwischen Krystall und Mutterlauge irgend eine Störung verursacht, nicht auch anderswo ähnlich zur Geltung kommen sollte. Ein Lösungsgenosse aber, der allgemein oder auch nur bei einer größeren Anzahl von Substanzen die Krystallisation beeinflusste, ist noch nicht entdeckt worden. — So zeigte sich auch, daß die hier neu gefundenen Körper, welche die Krystallform des Chlornatriums variieren, gegenüber Chlorkalium sämtlich ihre Macht einbüßten. Besonders merkwürdig ist, daß Formamid, welches sowohl in chemischer und physikalischer Hinsicht, wie auch in seiner Fähigkeit, den Individuen des Kochsalzes eine ungewöhnliche Gestalt aufzuzwingen, dem Harnstoffe nahe steht, seine Verwandtschaft mit diesem völlig verleugnet, wenn es die Krystallisation des Chlorkaliums beeinflussen soll. Durch Zusatz von Harnstoff zur Mutterlauge kann man Kaliumchlorid bekanntlich in Kubo-

oktaëdern erhalten; ein Beifügen von Formamid hatte absolut keine Wirkung. Ein gleiches negatives Resultat ergab die Prüfung des Verhaltens von Glykokoll, Essigsäure und essigsauren Salzen, sowie Pyridin gegenüber Chlorkalium und auch anderen Alkalihaloidsalzen, wie Bromkalium und Jodkalium, auch Salmiak. Nur Formamid veranlaßte noch, daß der letzte Stoff, welcher sonst nicht leicht in gut ausgebildeten Individuen erhalten werden kann, schöne, klare Würfel bildete.

Ob es sich wird erreichen lassen, nach einem gewissen Gesetze Lösungsgenossen auszuwählen, von denen man im voraus sagen könnte, daß sie imstande seien, die normale Krystallisation des Chlornatriums zu verändern, erscheint nach den gemachten Erfahrungen zweifelhaft. Bisher ist nur mehr oder weniger durch Zufall oder auf dem Wege des Probierens und Tastens etwas erreicht worden, was auch Retgers betont, und eine Entdeckung von weiteren einflußreichen Substanzen dürfte sich wohl auch ferner in der Hauptsache nur durch Probieren ermöglichen lassen.