

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1.

III. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärokrystallen und Krystallen; von G. Quincke.¹⁾

§ 44. *Frühere Versuche.* Schon Frankenheim²⁾ hat gefunden, dass eine wässerige Lösung von Aluminiumsulfat (Alaun?)

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 57—96, 631 bis 682, 701—744. 1902.

Zu der Literatur über Metallsalzvegetationen (§ 24) möchte ich noch nachtragen, dass schon Glauber 1648 aus festem Eisenchlorid und Kalisilicatlösung einen „Eisenbaum“ erhalten hat (vgl. Kopp, Geschichte der Chemie 4. p. 149).

Ferner habe ich leider versäumt, die Untersuchungen von A. Righi zu erwähnen (Mem. d. Acc. di Bologna (4) 1. p. 115. 1879; Fortschritte der Physik 37. p. 1069. 1881), welcher in Wasserglaslösung an den Aesten der strauchartigen Gebilde von Kobaltchlorid oder Nitrat Röhren mit Anschwellungen beobachtet hat und an den Enden der Aeste von Zinkchlorid kugelförmige Anhängsel. Mit Salzen von Uran, Nickel, Kupfer, Eisen wurden ähnliche Vegetationen erhalten. Dieselben werden „mit der Wirkung physikalischer Kräfte, Löslichkeit der Krystalle, Osmose etc.“ erklärt, ohne auf Oberflächenspannung Rücksicht zu nehmen.

Das Gleiche gilt von den interessanten Untersuchungen von W. Biedermann, die mir erst nach Drucklegung der drei ersten Abschnitte meiner Arbeit durch die Güte des Hrn. Verfassers bekannt geworden sind. Die von Hrn. W. Biedermann (in M. Verworn, Zeitschr. f. allg. Physiologie 1. p. 154—208. Taf. III—V, Fig. 1—20) beschriebenen Sphärite aus Lösungen von CaCl_2 und Na_2CO_3 , ohne und mit Zusatz von Na_3PO_4 und deren Umwandlung in Kalkspatrhomboeder sind in schöner Uebereinstimmung mit den Resultaten meiner eigenen Untersuchungen und erklären sich ebenfalls durch die von mir gegebene Theorie der flüssigen Niederschläge mit Oberflächenspannung. Diese Theorie erklärt auch die ähnlichen Erscheinungen, welche Hr. W. Biedermann bei Entstehung der Molluskenschalen beobachtet hat (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft 36. p. 1—164. Taf. I—VI. 1901), wenn man den Einfluss der organischen Substanzen, besonders des Eiweiss, auf die Abscheidung und Erstarrung der ölartigen Schaumwände von Kalkcarbonat berücksichtigt. Ich werde auf diesen Einfluss später noch ausführlicher eingehen (25. April 1902).

2) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111. p. 6. 1860.

bei Zusatz von Alkohol trübe wird, indem kleine Kügelchen zu Boden sinken und sich dort in reguläre Octaeder verwandeln. Aehnliche Erscheinungen zeigten Lösungen von Na_2SO_4 , MgSO_4 , MnSO_4 , MgCr_2O_3 , NH_4Cl und andere leicht lösliche Salze bei Zusatz von Alkohol.

Später haben Traube und Neuberg¹⁾ ähnliche Erscheinungen beobachtet und die Zusammensetzung der oberen und unteren Schicht bestimmt, welche eine wässrige Lösung von Ammoniumsulfat nach Zusatz von Alkohol bildete. Wurde zu derselben wässrigen Salzlösung mit der Concentration 0,340 Alkohol in steigenden Mengen zugesetzt, so nahmen Salzgehalt der oberen und Alkoholgehalt der unteren Schicht ab, Salzgehalt der unteren und Alkoholgehalt der oberen Schicht zu. Beide Schichten enthalten alle drei Stoffe, Salz, Wasser und Alkohol, aber in verschiedener Menge.

Es ist anzunehmen, dass die beiden Flüssigkeiten *U* und *O* oder *A* und *B*, welche bei Zusatz von Alkohol aus anderen wässrigen Salzlösungen entstehen, ebenfalls Salz, Wasser und Alkohol in verschiedener Menge enthalten. Die Grenzfläche der beiden Schichten *U* und *O*, oder *A* und *B* zeigt eine merkliche Oberflächenspannung. Ich werde, wie früher, um auf diese Oberflächenspannung hinzuweisen, öfter eine wässrige oder alkoholische Flüssigkeit *A* oder *B* ölartig nennen, wenn sie an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit *B* oder *A* eine Oberflächenspannung hat.

§ 45. *Oberflächenspannung an der Grenze von Aether und Wasser.* Lässt man in der oben § 26 beschriebenen Weise Wasser aus der 0,6 mm weiten Oeffnung eines gerade abgeschnittenen Hebers in einen mit Wasser gefüllten Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm einfließen, so bilden sich an der Hebermündung Tropfen, welche abfallen, und unter dem Einfluss der Oberflächenspannung an der Grenze von Wasser und Aether Kugelgestalt annehmen. Die Tropfen fließen am Boden des Glastroges zu einem grossen flachen Tropfen zusammen. Der verticale Abstand *a* von Kuppe und Bauch des flachen Tropfens wurde mit einem Kathetometermikroskop gemessen

1) J. Traube u. O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 508. 1887.

und daraus die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze von Wasser und Aether berechnet mit der Gleichung

$$(1) \quad \alpha_{12} = a^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2},$$

wenn σ_1 und σ_2 die specifischen Gewichte von Wasser und Aether bedeuten.

Es war bei 14,2°	$\sigma_1 = 0,9993$	$\sigma_2 = 0,7214$	
zur Zeit	0 Min.	10 Min.	200 Min.
	$\alpha = 2,71$ mm	2,60 mm	2,47 mm
	$\alpha_{12} = 1,01$	0,93	0,84 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$

Hr. Timberg hat im hiesigen physikalischen Institut für Aether vom specifischen Gewicht 0,736 bei 20° gefunden

die Oberflächenspannung der frischen
Grenzfläche Aether—Luft . . . $\alpha_2 = 1,740 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$

die Oberflächenspannung der frischen
Grenzfläche Aether—Wasser . . $\alpha_{12} = 1,255$.

Aus der Höhe einer flachen Luftblase in wasserhaltigem Aether ($\sigma_2 = 0,7986$) fand ich

$$a = 2,298 \text{ mm} \quad \alpha_2 = 2,108 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}.$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze von Wasser und Aether in 3 Stunden um mehr als 20 Proc. abnimmt, indem das Wasser Aether, und der Aether Wasser auflöst. Nach Klobbie¹⁾ enthält das wasserreiche Gemisch *A* 6,41 Proc., das ätherreiche Gemisch *B* 98,80 Proc. wasserfreien Aethers.

§ 46. *Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol und Wasser. Hebermethode.* In einem Trog aus zusammengeschnittenen Spiegelglasplatten von $10 \times 10 \times 1$ cm wurden gleich hohe Schichten Alkohol mit

dem specifischen Gewicht	0,981	0,943	0,906	0,856	0,812
und dem Procentgehalt	15	45	63	83	96

an wasserfreiem Alkohol übereinander gelagert mit einem horizontalen Kork am unteren Ende eines Glasstabes, an welchem die Flüssigkeit langsam herabfloss. In ein kleines

1) E. A. Klobbie, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 618. 1897.

Becherglas von $2 \times 1,5$ cm wurden zwei heberförmige Glasfäden eingehängt, deren gerade abgeschnittene Enden von 0,5 und 0,1 mm Durchmesser 5 mm tiefer lagen, als der Boden des Becherglases. Die Heber waren am oberen Rande des Becherglases mit einem Tropfen Colophoniumkitt befestigt und füllten sich von selbst, wenn Wasser oder wässrige Salzlösung in das Becherglas gegossen wurde, ohne dass die Flüssigkeit aus dem Heber ausfloss.

Wurde auf den Glastrog ein dünner Glasstreifen gelegt und auf diesen das Becherglas mit den Hebern gesetzt, so lagen die Heberöffnungen im Alkohol und die Flüssigkeit floss zu beiden Seiten des Glasstreifens unter gleichem hydro-

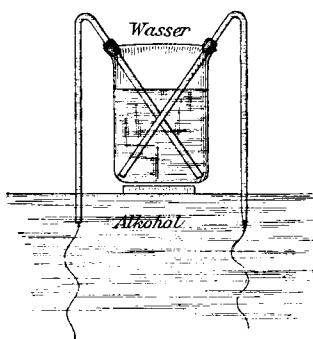


Fig. 64.

statischen Druck in zwei dünnen Strahlen in den Alkohol ein. Man konnte nach Belieben die Flüssigkeit auch nur aus einer Heberöffnung ausfliessen lassen, sobald die andere in der Luft lag.

Wasser gab zwei wellenförmige oder schraubenförmige Strahlen (Fig. 64), die 3 cm unter der Heberöffnung in Tropfen zerfielen und sich auflösten. Der Abstand der benachbarten Wellenberge eines Strahles nahm nach unten ab. Ge-

wöhnlich waren drei Wellen sichtbar, mit einem mittleren Abstand der Wellenberge von 8,6 mm bei dem dickeren, und 6,4 mm bei dem dünneren Strahl.

Ich schliesse daraus noch Analogie mit den Erscheinungen der Metallsalzvegetationen (§ 22—24), dass an der Grenze von Wasser und Alkohol eine Oberflächenspannung herrscht, die unmittelbar nach der Berührung beider Flüssigkeiten am grössten ist, und mit der Zeit abnimmt, da Alkohol von Wasser und Wasser von Alkohol aufgenommen und aufgelöst wird. Je schneller das Wasser einfliesst oder erneuert wird, um so mehr wird es sich wie frisches Wasser mit grösster Oberflächenspannung an der Grenze mit Alkohol verhalten. Die Oberfläche des einfließenden Strahles wird an den Stellen stärkerer Oberflächenspannung stärker zusammengezogen oder

concau werden. Mischen sich zufällig an einer Seite des Strahles Alkohol und Wasser (durch Diffusion) langsamer miteinander, so wird der Strahl an dieser Stelle concav, und bildet eine Schrauben- oder Wellenlinie, indem sich der Vorgang periodisch wiederholt. Der Einfluss der Oberflächenspannung muss um so mehr hervortreten, je grösser die Oberfläche im Verhältnis zur Masse des einflussenden Strahles ist. In Uebereinstimmung hiermit krümmen sich dünne Wasserstrahlen in Alkohol unter sonst gleichen Bedingungen stärker, als dickere.

§ 47. *Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Hebermethode.* Aus einer Heberöffnung von 0,6 mm liess ich verschiedene wässerige Salzlösungen in den Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm einfliessen, der mit 96 proc. Alkohol oder mit fünf übereinander geschichteten Lagen Alkohol verschiedener Concentration mit den specifischen Gewichten 0,976, 0,953, 0,906 und 0,813 gefüllt war. Die oberste Schicht werde ich Flüssigkeit 1, die unterste Flüssigkeit 5 nennen.

Concentrirte *Zinksulfatlösung* (1,451) gab in 96 proc. Alkohol kugelförmige Tropfen unter der Heberöffnung, wie bei dem Einfliessen von Wasser in Aether (§ 45). Wurde der ZnSO_4 -Lösung allmählich immer mehr Wasser zugesetzt, so fielen aus der Heberöffnung nicht mehr kugelförmige Tropfen, sondern ein Strahl mit Wellenlinien oder Schraubenlinien und mit Wirbeln am unteren Ende. Die Oberflächenspannung an der Grenze von wässriger Salzlösung und Alkohol wurde kleiner mit abnehmender Concentration der Salzlösung, um so mehr, je langsamer neues Salz in dem Strahl der Grenze zugeführt wurde.

Auch in dem Glastrog mit fünf Schichten Alkohol übereinander fielen in den obersten Schichten Tropfen oder wellenförmige Strahlen mit Wirbeln am unteren Ende. Die Wirbel bildeten die von Tomlinson¹⁾ und von J. J. Thomson und Newall²⁾ beschriebenen Verzweigungen und wurden schon 2 cm über der Bodenfläche des Glastroges reflectirt, sodass an dieser Stelle Wirbel und Schlieren mehrere Millimeter hoch

1) Ch. Tomlinson, Phil. Mag. (4) 28. p. 360. Taf. VI. 1864.

2) J. J. Thomson u. H. F. Newall, Proc. Roy. Soc. 39. p. 429. 1885.

gehoben wurden und mit derselben Periode pulsirten, mit der die Tropfen sich von der Heberöffnung lösten.

In wässerigem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,953 bildete die concentrirte ZnSO_4 -Lösung (1,451) einen Strahl mit Schraubenwindungen von 10—15 mm Ganghöhe. Die Oberflächenspannung war also an der Grenze mit Alkohol um so grösser, je concentrirter der Alkohol war.

Ebenso bildete wässrige Zn-SO_4 -Lösung vom specifischen Gewicht 1,30 in absolutem und in 96 proc. Alkohol einen Strahl mit Schraubenwindungen, also schwacher Grenzflächenspannung gegen Alkohol.

Nach einiger Zeit entstanden an der Grenze der Flüssigkeiten 2 und 3, des Alkohols von 0,813 und 0,862, zahlreiche Büschel feinsten doppeltbrechender Krystallnadeln, die von einem Punkte nach allen Richtungen radial ausgingen. Zuweilen war das Centrum des Büschels von einem kleinen Kreis oder einer runden Linse oder Blase umgeben (Fig. 65, *a*).

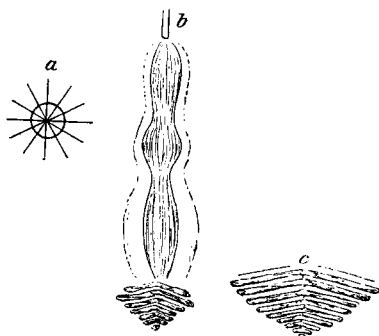


Fig. 65.

Einige Zeit nach Entfernung des Hebers zeigten sich an Stelle des Strahles eine 5 mm dicke verticale

Schliere mit Anschwellungen und Einschnürungen (Fig. 65, *b*) und fächerförmigen Schichten am unteren Ende, deren Zahl, Breite und Abstand mit der Zeit zunahm. Nach 5 Stunden lagen zehn Schlierenschichten von 21 mm Höhe in gleichen Abständen übereinander. Die oberste Schicht hatte 42 mm Breite (Fig. 65, *c*). In der obersten Schicht des Glastroges schwebten zahlreiche Schaummassen, von Millimeter grossen Luftblasen getragen, die sich an der Grenze von Salzlösung und Alkohol als kleine Luftblasen abgeschieden und zu grösseren Blasen vereinigt hatten. Im Innern der Zinksulfatkrystalle, welche sich in concentrirtem Alkohol abgeschieden hatten, waren vielfach Hohlräume sichtbar, von ähnlicher Form wie die Zellen von Cu_2FeCy_6 (§ 25), Röhren mit Anschwellungen oder kugel-

förmige Hohlräume, in die eine längere Röhre zerfallen war. Sie sind wie dort die erstarrte Oberfläche einer Flüssigkeit mit Grenzflächenspannung gegen die Umgebung.

Concentrirte Lösung von *Magnesiumsulfat* (1,275) bildete unter der Heberöffnung in 96 proc. Alkohol kugelförmige Tropfen, später aneinander hängende Tropfen, von einer dünnen Haut fester Krystalle bekleidet oder eine Röhre mit Anschwellungen und runder Kuppe (Fig. 66). In der Oberfläche der eben entstehenden Tropfen waren feste Krystallmassen, im Innern der Tropfen Schlieren und heftige Wirbelbewegungen sichtbar.

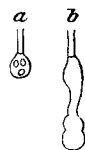


Fig. 66.

Im Wasser am Boden des Glastroges sammelten sich von festen dünnen Krystallwänden eingehüllte Flüssigkeitsmassen an oder Schläuche mit birnförmigen Enden, ähnlich den Schaumzellen der Sphärokrystalle von CaCO_3 (§ 37—41). Die Flüssigkeit im Innern dieser Schläuche enthielt Wasser, Salz und Alkohol, da beim Auflösen der Krystallwände Ausbreitungswirbel auftraten und Salzlösung in dem umgebenden Wasser theils untersank, theils aufstieg.

Concentrirte Lösung von *Ammoniumsulfat* (1,232) bildete in dem 96 proc. Alkohol unter der Heberöffnung einen kugelförmigen Tropfen, mit einer dünnen Haut von festen zusammenhängenden Krystallmassen bedeckt, aus der radiale Krystalle nach allen Richtungen herauswuchsen. Das äusserste Ende der Krystalle verlängerte sich dabei langsam. Diese radialen Krystalle waren bald breiter, bald schmaler und liessen in ihrer Gestalt (Fig. 67, a, b) noch die Anschwellungen und Einschnürungen der Strahlen von wässriger Salzlösung erkennen, aus denen sie entstanden waren. Diese Strahlen hatten vor der Krystallisation unter dem Einfluss der Grenzflächenspannung von wässriger Salzlösung und Alkohol diese Anschwellungen und Einschnürungen gebildet.

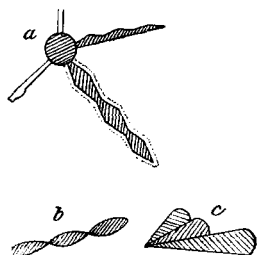


Fig. 67.

Zuweilen bilden sich um den kugelförmigen Tropfen radial angeordnete Fächer (Fig. 67, c) mit geringer Doppelbrechung,

die also im Innern noch Flüssigkeit enthalten und aussen mit festen doppeltbrechenden Massen umhüllt sind.

Concentrirte *Kupfersulfatlösung* (1,183) floss in 96 proc. Alkohol aus der Heberöffnung von 0,6 mm Durchmesser in einem geraden Strahl aus, der 10 mm tiefer nur noch 0,2 mm dick war, und dann für eine weitere Fallhöhe von 60—80 mm seine Dicke nicht mehr veränderte oder sogar ein wenig vergrösserte, indem er von aussen Alkohol durch Diffusion aufnahm.

Am Boden des Glastroges sammelten sich, wie bei MgSO_4 -Lösung, hohle Röhren mit birnförmigen Enden und dünnen festen Wandungen an, von ähnlicher Gestalt wie die Röhren und birnförmigen Schaumzellen der Sphärokrystalle von CaCO_3 (§ 37—41).

Bei geeigneter Geschwindigkeit und Dicke des einfliessenden Strahles entstanden auch Wirbel am unteren Ende desselben, die am Boden des Glastroges als nach oben offene Kegel reflectirt wurden, oder fächerartige Schichten von 6 mm Dicke bildeten, ähnlich wie Fig. 65, c.

An der Heberöffnung entstanden Röhren mit Anschwellungen und runden Kuppen unter dem Einfluss der Grenzflächenspannung von Salzlösung und Alkohol, deren Inhalt zu doppeltbrechenden Massen erstarrte. Die Form dieser Massen liess noch in etwas veränderter Gestalt die Form der Röhren erkennen, aus denen sie erstarrt waren.

Tropfte die CuSO_4 -Lösung aus einem sehr dünnen Rohr, so bildeten sich kugelförmige Tropfen, die am Boden des Glastroges zu einem Haufen kugelförmiger Blasen zusammenschmolzen. Mit einer flachen Schaufel herausgehoben, zeigten viele Brocken dieser Massen unter einem Deckglas bei starker Vergrösserung verzweigte Röhren mit Anschwellungen und Schaumzellen mit Wänden von 0,0005—0,001 mm Dicke, ähnlich wie eingetrocknete Kieselsäurebrocken (vgl. unten § 70, Fig. 95). Wie bei diesen standen die Röhren parallel oder normal zu den Bruchflächen der Brocken.

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen traten dünne, oft vielfach verschlungene Schaumwände mit doppeltbrechenden Massen hervor, die noch deutlich die Ablagerung in ursprüng-

lich flüssigen, ölartigen Wänden von eingeschnürten Röhren erkennen liessen, oder dicke Krystallmassen mit kleinen Hohlräumen in Röhren-, Birnen-, oder Kugelform, deren äussere Form die etwas veränderte Gestalt der dickeren Röhren mit Anschwellungen zeigte, aus denen sie sich abgeschieden hatten (Fig. 68, *a*, *b*).

Ein Strahl von concentrirter Lösung von *Aluminiumsulfat* (1,296) zerfiel in Alkohol 4 mm unter der Heberöffnung in Tropfen, die erst 4 cm tiefer verschwanden. Die Salzlösung hatte also noch an der Grenze mit 45 proc. Alkohol eine Oberflächenspannung.

Nach einiger Zeit bildeten sich an Stelle des Strahles weissliche Massen, die an der Hebermündung hafteten, mit Anschwellungen und pilzartiger Kuppe, darunter fächerartige Schlieren, wie bei ZnSO_4 -Lösung (Fig. 65, *b*, *c*), die sich im Laufe von 12 Stunden hoben und verbreiterten. Daneben schwebten kleine Krystallnadeln, auf alten Schaumflächen verteilt und mit Luftblasen durchsetzt, die sich als kleinere Luftblasen an der Grenze von Salzlösung und Alkohol abgeschieden und dann zu grösseren Blasen vereinigt hatten.

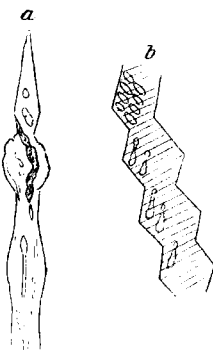


Fig. 68.

Concentrirte und verdünnte Lösung von *Salmiak* gaben unter der Heberöffnung in Alkohol Strahlen mit Schraubenwindungen, hatten also ebenfalls an der Grenze mit Alkohol eine Oberflächenspannung, die mit der Berührungszeit abnahm.

§ 48. Die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze wässriger Salzlösungen mit Alkohol von verschiedener Concentration lässt sich aus dem Gewicht G der abfallenden Tropfen und dem Durchmesser $2r$ der Hebermündung berechnen.

Das Becherglas mit Heber und Salzlösung wurde mit einem Uhrglas bedeckt und gewogen; die Anzahl der Tropfen gezählt, die langsam von der Hebermündung in Alkohol abfielen; das Becherglas wieder gewogen. Der Gewichtsverlust des Becherglases mit der Tropfenzahl n dividirt gab das Gewicht G mg eines Tropfens. Bezeichnet v das Volumen eines Tropfens, $2r$ den äusseren Durchmesser der Hebermündung,

σ_1 und σ_2 das specifische Gewicht der Salzlösung und des Alkohols, so ist

$$(2) \quad 2 r \pi \cdot \alpha_{12} = v \sigma_1 - v \sigma_2,$$

$$(3) \quad \alpha_{12} = \frac{G}{2 r \pi} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1}.$$

Statt die Tropfen zu wiegen, kann man auch ihr Volumen messen. Die Salzlösung wird in einem hohlen Glasfaden von $200 \times 0,5$ mm aufgesogen, der Glasfaden auf eine Millimetertheilung gelegt, und geneigt, sodass das obere Ende auf einem bestimmten Teilstrich liegt und der Flüssigkeitsfaden das untere Ende des Glasfadens berührt. Man liest die Lage der oberen Flüssigkeitskuppe ab, bringt das untere Ende des verticalen Glasfadens unter Alkohol, zählt die Anzahl der abfallenden Tropfen und bestimmt von neuem die Lage der oberen Flüssigkeitskuppe, während das untere Ende des Flüssigkeitsfadens das Ende des Glasfadens berührt. Bezeichnet l die an der Millimetertheilung abgelesene Verkürzung des Flüssigkeitsfadens, $2 r_1$ den Durchmesser des Hohlraumes des Glasfadens, so ist

$$v = \frac{l r_1^2 \pi}{n}$$

und dies in die Gleichung (2) eingesetzt

$$(4) \quad \alpha_{12} = \frac{l r_1^2}{n \cdot 2 r} (\sigma_1 - \sigma_2).$$

Man lässt die Tropfen so lange von dem Heber oder dem verticalen Glasfaden abfallen, bis die Krystallbildung den Umfang der Mündung merklich vergrößert. Wegen dieser Krystallbildung geben diese Messmethoden keine grosse Genauigkeit, aber eine genügende Uebersicht über den Wert der Oberflächenspannung.

Im Folgenden sind die Messungen mit wässrigem Alkohol mit 100, 96 und 81 Proc. wasserfreiem Alkohol zusammengestellt, wenn das Gewicht der abfallenden Tropfen gemessen wurde.

I. Oberflächenspannung mit Tropfengewicht bestimmt.

Wässrige Lösung von	σ_1	σ_2	G	$2 r$	$\alpha_{12} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
Zinksulfat	1,451	0,785	1,86 mg	0,82 mm	0,331
„	1,451	0,813	1,73	0,82	0,295
„	1,451	0,863	1,00	0,82	0,182
Zinksulfat	1,271	0,785	—	—	0
„	1,271	0,813	—	—	0
„	1,271	0,863	—	—	0
Magnesiumsulfat	1,275	0,785	2,05	0,82	0,306
„	1,275	0,813	1,35	0,82	0,190
„	1,275	0,863	0,63	0,82	0,079

Bei einigen wässrigen Salzlösungen wurde das Volumen der abfallenden Tropfen oder die Länge l gemessen, welche n Tropfen in der Capillarröhre von 0,44 mm mittlerem Durchmesser einnahmen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

II. Oberflächenspannung mit Tropfenvolumen bestimmt.

Wässrige Lösung von	σ_1	σ_2	$\frac{l}{n}$	$2 r_1$	r	$\alpha_{12} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
Ammoniumsulfat	1,232	0,785	8,43 mm	0,44 mm	0,63 mm	0,289
Aluminiumsulfat	1,296	0,794	2,94	0,44	0,63	0,113
„	1,296	0,837	1,40	0,44	0,63	0,055
Mangansulfat	1,382	0,785	2,01	0,44	0,63	0,092
„	1,382	0,813	1,89	0,44	0,63	0,083
„	1,191	0,785	—	0,44	0,63	0
Kupfersulfat	1,183	0,785	—	0,44	0,63	0

Mit Lösungen von Zinksulfat (1,271), Mangansulfat (1,191) und Kupfersulfat (1,183) konnte ich keine messbaren Tropfen in reinem Alkohol erhalten, weil die Grenzflächenspannung sehr klein war, wie auch schon aus den Versuchen des § 47 hervorgeht.

Die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze von Alkohol mit concentrirten wässrigen Salzlösungen ist von derselben Ordnung wie die Grenzflächenspannung von Alkohol und

Olivenöl bei gleichem specifischen Gewicht, für welche ich früher 0,23 mg/mm gefunden habe.¹⁾

Im allgemeinen nimmt die Oberflächenspannung α_{12} der gemeinsamen Grenze von wässrigen Salzlösungen und Alkohol mit dem specifischen Gewicht der Salzlösung und der Concentration des Alkohols ab. Auch bei Zusatz von Wasser zur Salzlösung erreicht α_{12} bald den Wert 0.

Wasser und wässrige Salzlösungen mit geringerem Salzgehalt müssen sich also an der gemeinsamen Grenze von wässriger Salzlösung und Alkohol ausbreiten. Ebenso Alkohol von geringerer Concentration als die, welche der Alkohol an der gemeinsamen Grenzfläche besitzt.

§ 49. *Wässrige Kupfersulfatlösung mit Alkohol. Röhrenchenmethode.* Ich füllte zwei dünnwandige Glasröhrchen von $8 \times 0,5$ mm mit concentrirter Lösung von Kupfersulfat in Wasser (1,18), legte dieselben in 8 mm Abstand nebeneinander auf einen Objectträger unter ein Deckglas, und brachte unter das Deckglas 96 proc. Alkohol, sodass derselbe normal zu den Röhrchen zutrat und beide Enden möglichst gleichzeitig berührte.

Nach kurzer Zeit zeigten sich ausserhalb jedes Röhrchens runde Tropfen einer ölartigen wasserreicheren Salzlösung *A* von 0,1 mm, in welcher kleine kugelförmige Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B* von 0,005—0,01 mm verteilt waren. Diese Blasen wurden von lebhaften Wirbelbewegungen in dem grossen Tropfen herumgetrieben, welche durch periodische Ausbreitung einer Flüssigkeit *C* an der Grenze von Alkohol und Flüssigkeit *A* hervorgerufen werden. Die Flüssigkeit *C* besteht wohl grösstenteils aus Wasser, welches aus dem Innern der Salzlösung nach dem Alkohol ausserhalb des Tropfens diffundirt und sich an der Oberfläche des Tropfens ausbreiten muss, da es sowohl in der Flüssigkeit *A*, als in Alkohol löslich ist und gegen beide Flüssigkeiten die Oberflächenspannung Null hat. Die in dünner Schicht über die Tropfenoberfläche ausgebreitete Flüssigkeit *C* löst sich in der angrenzenden wasserreicheren Flüssigkeit *A* auf, neues Wasser tritt aus dem Innern des Röhrchens an die Oberfläche des Tropfens, bildet wieder Flüssigkeit *C*, diese breitet sich von neuem

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 27. 1870.

aus und indem sich dieser Vorgang in kurzen Zwischenräumen wiederholt, entstehen periodische oder scheinbar kontinuierliche Ausbreitungswirbel (Fig. 69).

Eine ähnliche periodische Ausbreitung einer Flüssigkeit *C* zeigt sich auf den convexen Endflächen der wasserreichen Salzlösung im Innern des Röhrchens, in deren oberem Teile viele kleine runde Blasen einer alkoholreicheren Flüssigkeit *B* schwimmen und in deren unterem Teile viele grössere runde Tropfen einer salzreicheren Flüssigkeit *A* liegen. Die Blasen sind in der Nähe der convexen Endflächen der Salzlösung in wirbelnder Bewegung. Die Endflächen rücken langsam gegeneinander, indem die Salzlösung Wasser an den umgebenden Alkohol abgibt.

Die heftige periodische Ausbreitung reisst einen Teil der öartigen Salzlösung in den Alkohol herein und bildet hohle

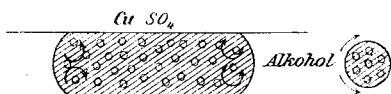


Fig. 69.

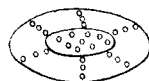


Fig. 70.

Blasen und aneinander hängende Schaumzellen, die von Kugelflächen begrenzt und mit alkoholreicherer Flüssigkeit *B* gefüllt sind und je nach ihrem specifischen Gewicht sich schliesslich im oberen oder unteren Teil der umgebenden Flüssigkeit ansammeln.

Diese Gebilde sind aus einer Kugel von wasserreicherer Salzlösung *A* entstanden, in welche von aussen Alkohol durch Diffusion eingedrungen ist und die periodische Abscheidung von alkoholreichere Salzlösung *B* eingeleitet hat, welche sich in geschlossenen Kugelflächen oder als Blasen in einzelnen Zonen parallel der Peripherie oder in radial angeordneten kugelförmigen oder cylindrischen Schaumkammern abscheidet. Diese Blasen und Schaumkammern nehmen durch Diffusion weiter Alkohol auf und vergrössern ihr Volumen. Die cylindrischen oder kugelförmigen Schaumkammern können durch die Oberflächenspannung der öartigen Wände Anschwellungen zeigen, oder in einzelne radial angeordnete kugelförmige Blasen zerfallen (Fig. 70).

Analoge Erscheinungen habe ich oben (§§ 38—39) bei der Entstehung der Sphärokrystalle aus Natrium- oder Kalium-

carbonat in wässrigen Lösungen von Calciumchlorid oder -nitrat beschrieben, wo in den runden Linsen von ölartiger Flüssigkeit (Calciumcarbonat) die von radialen Schaumwänden begrenzten Fächer oder radial angeordnete kegelförmige Schaumzellen sich bildeten.

Wenn die wasserreichere Salzlösung *A* genug Wasser durch Diffusion an den umgebenden Alkohol abgegeben hat, entstehen in wenigen Secunden doppeltbrechende Krystalle, deren von ebenen Flächen begrenzte Ecken über die convexen Endflächen hervorragen, aber noch die Kugelgestalt der Oberfläche von Flüssigkeit *A* erkennen lassen, aus der sie entstanden sind.

In ähnlicher Weise verwandeln sich die Tropfen ausserhalb des Röhrchens in feste Krystallmassen, an denen noch die frühere runde Tropfengestalt zu erkennen ist. Daneben liegen erstarrte Tropfen mit runden Hohlräumen, die aus radialen Röhren entstanden sind. Das Innere dieser Hohlräume zeigt keine Doppelbrechung, wohl aber deren Wandung.

Zuweilen findet man auch eine Reihe nebeneinander liegender Kupfersulfatkrystalle in Form deformirter Kugeln, indem eine Röhre wässriger Salzlösung *A* durch die Grenzflächenspannung mit alkoholreicherer Flüssigkeit *B* in eine Reihe Kugeln zerfallen ist, und diese bei weiterer Wasserabgabe an den umgebenden Alkohol feste Krystalle abgeschieden haben.

Nach zwölf Stunden wurde die unter dem Deckglas verdampfte Flüssigkeit durch neuen Alkohol ersetzt. Am Boden der Glasröhren lagen zahlreiche runde Blasen von wasserreicherer Salzlösung *A* nebeneinander, zum Teil in gleichen Abständen, entstanden durch Zerfallen eines Oelfadens von Flüssigkeit *A*. Diese Blasen geben Wasser an den zugesetzten Alkohol ab, bildeten Oelblasen von übersättigter Kupfersulfatlösung und verwandelten sich eine nach der anderen in feste Krystallmassen. Traf die Ecke eines neugebildeten Krystalles auf eine Nachbarblase mit ölartiger übersättigter Salzlösung und berührte diese, ohne von ihr durch eine dünne Haut alkoholreicher Flüssigkeit *B* getrennt zu bleiben, so wurde durch Contactwirkung sofort die Krystallisation eingeleitet. Die neue Krystallmasse ist ebenso orientirt, wie die aus der

ersten Blase entstandene, braucht aber nicht mit dieser in Zusammenhang zu bleiben. Die Krystallisation ging durch grössere Blasen, in denen meist viele kleine Kugeln von alkoholreicherer Flüssigkeit *B* schweben, in etwa einer Secunde hindurch. Man sieht so die einzelnen nebeneinander liegenden Blasen nacheinander krystallisiren und eine Reihe mehr oder weniger deformirter Kugeln aus gleich orientirten Krystallen von Kupfersulfat bilden.

Berührt die Ecke des neugebildeten Krystalles nicht die übersättigte Salzlösung *A* der Nachbarblase und bleibt von ihr durch eine sichtbare oder unsichtbare Haut von alkoholreicherer Flüssigkeit *B* getrennt, so sind die aus der Nachbarblase entstandenen Krystalle unter sich gleich orientirt, aber anders als die Krystallmassen der ersten Blase.

In ähnlicher Weise können auch aus der wasserreicheren Salzlösung *A*, welche die dicken oder wieder mit kleineren Schaumzellen gefüllten Wände der grösseren Schaumkammern bildet, gleich orientirte oder verschieden orientirte Krystalle von Kupfersulfat entstehen, je nachdem die Ecken der neu entstandenen Krystalle die trennende Schicht aus alkoholreicherer Flüssigkeit *B* durchstoßen oder die Flüssigkeit *A* der Nachbarzelle nicht berührt haben.

An diesen doppeltbrechenden Krystallen von oft nur 0,0004 mm Durchmesser, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen als helle Pünktchen erscheinen, lassen sich die feinen Schaumzellen mit kugelförmigen, unter 120° gegeneinander geneigten Schaumwänden leicht erkennen.

In die alkoholische Flüssigkeit unter dem Deckglas fliesst die wässerige Salzlösung der Glasröhrchen langsam ein und bildet Schläuche aus wasserreicherer Salzlösung *A* mit Anschwellungen und Einschnürungen, die dann später in Reihen geordnete Kugeln oder Blasen, oder aneinander hängende Schaumzellen bilden und an den daraus entstandenen doppeltbrechenden Krystallen noch die ursprüngliche Form der Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich erkennen lassen, aus der sie entstanden sind.

Oft entstehen auch zu beiden Seiten des Schlauches oder Hauptcanales aus wasserreicherer Flüssigkeit *A* viele parallele Querröhrchen oder Querrippen, die unter 72—80° gegen den

Hauptcanal geneigt sind (Fig. 71), indem sich in kurzen Zwischenräumen schnell erstarrende Kupfersulfatlösung abscheidet und von der einströmenden Salzlösung in Wirbeln längs der Glaswand fortgewälzt wird, deren Axe nahezu normal zur Stromrichtung im Hauptcanal steht. Normal zu den Querrippen sind bei starker Vergrößerung wieder andere kleinere



Fig. 71.

Rippen zu erkennen, die mit den Wänden der Querrippen unter 120° zusammenstossen, also aus Schaumwänden mit gleicher Oberflächenspannung entstanden sind.

Die Gestalt der Krystallmasse zeigt wieder schmalere und breitere Teile, entsprechend den Anschwellungen und Einschnürungen des Strahles von Flüssigkeit *A*, welche durch die Grenzflächenspannung mit dem umgebenden Alkohol erzeugt wurden, ähnlich wie bei der Bildung der Krystalle aus Ammoniumsulfat (Fig. 67, § 47).

Zuweilen sind auf der Oberfläche und im Innern der kegelförmigen und cylindrischen Schläuche, welche aus der in den Alkohol eingeströmten, ölartigen Flüssigkeit entstanden sind, auch Schraubenwindungen zu erkennen mit Schaumwänden von 120° , in denen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen viele kleine gleich orientirte doppeltbrechende Krystalle verteilt erscheinen.

Aus CuSO_4 -Lösung vom specifischen Gewicht 1,160 bildeten sich unter dem Deckglas in 96 proc. Alkohol Haufen aneinander hängender doppeltbrechender Kugeln von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser, die mit gekreuzten Nicol'schen Prismen ein dunkles Kreuz, einige auch noch einen dunklen Kreis zeigten, also Sphärokrystalle zweiter Klasse (2. a und 2. b, § 42) waren.

An verschiedenen Stellen sieht man sechs bis acht doppeltbrechende Krystalle, welche um eine kleine sichtbare oder unsichtbare Blase radial angeordnet sind, etwa 0,3 mm Durchmesser, und die optische Axe parallel dem Radius haben, wie ein positiver Sphärokrystall erster Klasse (§ 42). (Fig. 72, a.)¹⁾

1) Giebt man zu der verdünnten Lösung von einfach saurem Magnesiumphosphat eine Lösung von Salmiak und so viel Ammoniak,

Bei langsamem Zutreten von Alkohol zu der wässrigen Salzlösung bilden sich Büschel sehr dünner gerader Nadeln, die von einem Punkte nach allen Richtungen radial ausgehen (Fig. 72, b). Diese Nadeln sind hohle cylindrische Röhren, die in eine Spitze auslaufen, 0,25 mm Länge und 0,002 mm Durchmesser haben, und gar keine oder sehr schwache Doppelbrechung in den dünnen Wänden zeigen. Ich glaube, dass dieselben auch in einer kleinen unsichtbaren Blase zusammenlaufen und aus dieser entstanden sind.

Aus einem runden Tropfen der wasserreichen Flüssigkeit A entwickelte sich in Alkohol nach oben eine lange Krystallnadel von 0,006 mm Durchmesser, die aus vielen

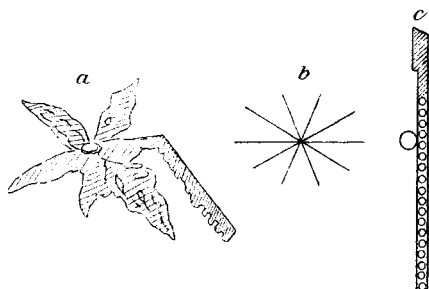


Fig. 72.

kleinen Kugeln zu bestehen schien, die sich schraubenförmig aneinander gereiht hatten und nacheinander zu doppeltbrechenden, gleich orientirten Krystallmassen erstarrt waren. An der Seite der Krystallnadel klebte eine runde Blase von 0,009 mm aus einfach brechender Substanz (Fig. 72, c).

Kleine Mengen fremder Substanz können den Verlauf aller dieser Erscheinungen oft sehr erheblich modificiren.

In den grösseren Krystallen von Kupfersulfat sind häufig Hohlräume zu erkennen von ähnlicher Beschaffenheit, wie die Schaumzellen der Kieselsäurebrocken, die unter einem Deckglas eingetrocknet sind. Hohle verzweigte Canäle mit kugelförmigen Anschwellungen, die parallel oder normal zur Be-

dass die Flüssigkeit deutlich danach riecht, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag des in Wasser so gut wie unlöslichen Doppelsalzes von Ammoniummagnesiumphosphat, welches sechs Moleküle Krystallwasser enthält und unter dem Mikroskop nach Knövenagel (Prakticum des anorganischen Chemikers, Fig. 10 p. 59. Leipzig 1901) fünf-, sechs- und mehrstrahlige, schneeflockenartige Sterne zeigt. Diese Sterne gleichen ganz den in Fig. 72 gezeichneten Sphärokrystallen und haben sich auch aus radialen Strahlen eines öartigen Niederschlages mit Anschwellungen und Einschnürungen gebildet.

grenzungsfläche liegen. Ausserdem sieht man Systeme von parallelen, Röhren mit Anschwellungen oder schon in einzelne Blasen zerfallen, welche schräg zur Längsrichtung des Krystalles liegen und parallel einer bestimmten schiefen Endfläche. Wie weit diese Schaumzellen den Aufbau des Krystalles bedingen oder wesentlich beeinflussen, werde ich später zu besprechen haben.

§ 50. *Kobaltsulfat, Wasser und Alkohol.* Glasröhrchen von 0,3 mm Durchmesser wurden mit concentrirter wässeriger Lösung von Kobaltsulfat gefüllt und in der oben (§ 49) beschriebenen Weise unter einem Deckglas mit Alkohol zusammengebracht. Am Boden der Flüssigkeit im Innern des Röhrchens entstanden Hunderte von runden kleineren und grösseren Tropfen aus alkoholreicher Salzlösung *B*, zu beiden Seiten der von convexen Endflächen begrenzten wasserreicheren



Fig. 73.

Salzlösung *A* in der Mitte des Röhrchens. Die Grenzfläche der Salzlösungen *A* und *B* mit dem umgebenden Alkohol hatte also eine merkliche Oberflächenspannung (Fig. 73).

Von der wasserreichen Salzlösung *A* wurde durch Diffusion Wasser an den benachbarten Alkohol abgegeben. Dieser wasserreiche Alkohol *C* breitete sich periodisch auf der zunächst gelegenen Seite der runden Tropfen von alkoholreicher Salzlösung *B* aus. Dadurch wurde die Flüssigkeit nach dem Ausbreitungscentrum hingezogen, die runden Tropfen wanderten scheinbar continuirlich nach der Salzlösung *A* hin und wurden von dieser verschluckt, ähnlich wie bei CuSO_4 -Lösung in Alkohol (§ 49). Die grossen Tropfen wanderten schneller als die kleinen. Entstehung und Wanderung der runden Tropfen dauerte länger als 15 Minuten, wobei ihre Grösse von 0,06 mm auf 0,012 mm abnahm.

Das Wasser, welches durch Diffusion aus dem Innern an die Endfläche der Salzlösung *A* tritt, wird nach der Kuppe der Endfläche hingeführt und löst sich unter Schlierenbildung in dem angrenzenden Alkohol auf.

Durch Abgabe von Wasser und Aufnahme von Alkohol scheiden sich in der wasserreicheren Salzlösung *A* auch grössere runde Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B* ab, in der kleinere Kugeln von Salzlösung *A* schwimmen und später zu kugeligen doppeltbrechenden Krystallmassen erstarren. In der Hauptmasse der Salzlösung *A* bilden sich grosse doppeltbrechende Krystalle, die von Flüssigkeitswirbeln ausgehöhlt werden. Dann erstarrt plötzlich die ganze Salzlösung *A* zu Büscheln von radial angeordneten Krystallnadeln.

Im oberen Teile des Alkohols innerhalb des Röhrchens erscheinen ebenfalls runde Blasen von 0,15 mm mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, die die Glaswand in einer Kreisfläche berühren und an ihrer Oberfläche mit kleineren gleichmässig verteilten Blasen von 0,06 mm besetzt sind.

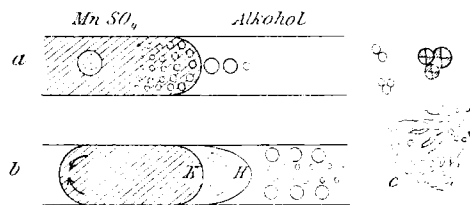


Fig. 74.

§ 51. *Magansulfat, Wasser und Alkohol.* Zwei Glasröhrchen wurden mit wässriger Lösung von Mangansulfat gefüllt und unter einem Deckglas mit 96 proc. Alkohol zusammengebracht. Die Salzlösung strömte unten aus, der Alkohol oben in das Röhrchen ein. In der Mitte des Röhrchens entstand eine wasserreichere Salzlösung *A* mit convexen Endflächen, die durch periodische Ausbreitung des wässerigen Alkohols *C* auf den Endflächen hin- und hergeschoben wurde. Nahe den Endflächen schieden sich im oberen Teile der Salzlösung *A* runde Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B* von 0,001 bis 0,015 mm ab, um so kleiner, je weiter sie von der Kuppe der Endfläche entfernt lagen (Fig. 74), ähnlich wie bei den Versuchen mit CaCl_2 - und K_2CO_3 -Lösung (Fig. 55, *a* und 59, § 38). Weiter im Innern der Salzlösung *A* entstanden grössere Kugeln von 0,08 mm Durchmesser, in denen viele kleine doppeltbrechende Krystalle auf kugelförmigen Schaumwänden verteilt lagen.

Die unten ausgeflossene Salzlösung bildete grössere Kugeln oder Tropfen von wasserreicherer Salzlösung *A*. Der Alkohol nimmt an der Oberfläche dieser Kugeln Wasser auf, breitet sich als wasserreicherer Alkohol *C* auf dieser Oberfläche aus, nach den Stellen hin, wo noch wasserärmerer Alkohol die Tropfen berührt. Durch periodische Bildung und Ausbreitung dieser Flüssigkeit *C* werden die im Innern der Kugeln schwebenden Blasen und Sphärokrystalle von 0,001 mm und mehr herumgewirbelt, nach dem Ausbreitungscentrum hingerissen und an bestimmten Stellen angehäuft. Oft sind mehrere Blasen oder Sphärokrystalle aneinander gebacken. Die Sphärokrystalle zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz, mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Oberfläche (Sphärokrystalle 2. d, § 42). Optisches Verhalten und Structur war die gleiche, wie bei den Sphärokrystallen aus CaCO_3 (Fig. 74, c).

Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich Sphärokrystalle von 0,19 mm Durchmesser, die mit gekreuzten Nicol'schen Prismen ein dunkles Kreuz und drei dunkle Ringe zeigten, deren Radien sich wie 1 : 2 : 3 verhielten. (Sphärokrystalle 2. a und 2. b, § 42.) Oder kleinere Sphärokrystalle mit dunklem Kreuz und einem oder keinem dunklen Ring und positiver Doppelbrechung (Sphärokrystall 2. d, § 42). Dieselben zeigten runde Blasen, in Zonen parallel dem Umfang verteilt oder radial angeordnet, gewöhnlich aber radiale Röhren mit Anschwellungen. Auch grosse Sphärokrystalle von 1,08 mm Durchmesser, mit breiten radialen Fächern, optischer Axe parallel dem Radius und positiver Doppelbrechung. Oder Büschel von Aesten, die radial von einem Punkt ausgehen und zonenweise bald mehr, bald weniger doppeltbrechende Massen enthielten, mit optischer Axe parallel dem Radius und positiver Doppelbrechung.

Während diese Sphärokrystalle im Alkohol ausserhalb des Röhrchens entstanden, bildeten sich mit MnSO_4 -Lösung halber Concentration (1,191) innerhalb des Röhrchens Sphärokrystalle von 0,06 mm mit dunklem Kreuz, ohne dunkle Kreise, mit positiver Doppelbrechung (Sphärokrystall 2. d, § 42).

Es kommen also auch hier Sphärokrystalle mit negativer und positiver Doppelbrechung vor.

In einem Röhrchen mit verdünnter MnSO_4 -Lösung (1,18) entstand an der convexen Endfläche K der wasserreicheren Salzlösung A periodisch eine kugelförmige Blase oder Schliere H , die sich vergrößerte, platzte und an ihrer Peripherie viele kleine Kugeln bildete, die sich in der umgebenden Flüssigkeit schnell auflösten. K und H berühren die Glaswand in demselben Kreise (Fig. 74, b).

Eine ähnliche periodische Bildung einer kugelförmigen Blase oder Schliere H habe ich auch an der convexen Endfläche K von verdünnter CuSO_4 -Lösung in Alkohol beobachtet, wo die Blase oder Schliere H von einem Ausbreitungswirbel auf der Endfläche K plötzlich, wie durch einen Stoss, erregt und vorwärts getrieben wurde und auch bei einer bestimmten Grösse in viele kleine Kugeln zerfiel. Aber hier folgte jeder Blase H ein punktiert gezeichneter Wirbel (Fig. 74, b).

§ 52. *Aluminiumsulfat, Wasser und Alkohol.* In einem Glasröhrchen mit concentrirter wässriger Lösung von Aluminiumsulfat (1,296), unter einem Deckglas mit 96 proc. Alkohol zusammengebracht, bildet sich eine von convexen Endflächen begrenzte wasserreiche Salzlösung A , aus deren Endflächen der Alkohol Wasser aufnimmt und eine Flüssigkeit C bildet, die sich auf den Endflächen in kurzen Zwischenräumen ausbreitet und Wirbel bildet (Fig. 75a). Aehnliche Wirbel ent-



Fig. 75a.



Fig. 75b.

stehen an den flachen Tropfen von wasserreicher Salzlösung A am Boden der Röhrchen (Fig. 75b) durch periodische Bildung und Ausbreitung einer ähnlichen Flüssigkeit C . Die im Innern der Salzlösung A schwebenden kleineren Blasen von alkoholreicherer Salzlösung B oder die aus ihnen erstarrten Krystallmassen wurden dabei herumgewirbelt und neue Tropfen von der Salzlösung A abgespalten.

Die am Boden der Flüssigkeit im Innern des Röhrchens liegenden kleineren Tropfen von Salzlösung A wandern auf die

convexe Endfläche der wässerigen Salzlösung zu, indem das durch Diffusion aus dieser Salzlösung austretende Wasser allmählich an sie herantritt, sich periodisch an ihrer Oberfläche ausbreitet und durch die dabei erregten Wirbel nach dem Ausbreitungscentrum hinzieht.

Durch Diffusion geben die Tropfen der Salzlösung *A* Wasser an den umgebenden Alkohol ab, und verwandeln sich in doppeltbrechende Krystallmassen. Aehnliche runde Blasen von alkoholreicherer Salzlösung *B* sammeln sich im oberen Teile der wässerigen Salzlösung und erstarren durch Abgabe von Alkohol zu doppeltbrechenden Krystallmassen, an denen man die Form der Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich erkennen kann, aus der sie erstarrt sind.

Aus der in den Alkohol unter dem Deckglas eingeflossenen Salzlösung bildeten sich zahlreiche kleine, nebeneinander liegende Tropfen von wasserreicherer Salzlösung *A* oder Sphärokrystalle mit negativer Doppelbrechung.

Bei Wiederholung der Versuche erhielt ich runde Linsen von 0,1—0,13 mm Durchmesser mit radial angeordneten Kugeln oder Blasen von 0,001—0,01 mm oder mit radialen Schläuchen ohne gerade Querwände, aber mit drei bis fünf Schaumkammern im Innern. Die Wände der Schläuche und Schaumkammern waren 0,0005—0,005 mm dick, enthielten doppeltbrechende Massen mit optischer Axe parallel dem Radius, während der Inhalt keine Doppelbrechung zeigte. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Primen zeigten die Linsen ein mattes dunkles Kreuz und mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ positive Doppelbrechung. Zuweilen war eine kleine runde Blase im Centrum zu erkennen und die radialen Schläuche gingen aussen in sehr feine Nadeln über.

An einem Sphärokrystall mit positiver Doppelbrechung lag in der Mitte eine Zone mit negativer Doppelbrechung (Sphärokrystall 2. d u. f, § 42). Zuweilen sah ich Formen wie Tulpenblüten, deren Blätter die Teile eines positiven Sphärokrystalles mit radialen Fächern bildeten.

Auch hier entstehen also positive und negative Sphärokrystalle.

§ 53. *Ammoniumsulfat, Wasser und Alkohol.* In Glasröhrchen mit concentrirter wässriger Lösung von Ammoniumsulfat (1, 232)

bildete sich nach Einlegen in 96 proc. Alkohol eine Salzlösung *A* mit concaven Endflächen. Im Alkohol schwebten grosse Blasen von 0,2 mm aus alkoholreicherer Salzlösung *B*, in denen viele kleinere Kugeln von 0,012—0,024 mm von anderer Lichtbrechung (Salzlösung *A*?) verteilt waren.

In der Salzlösung im Innern des Röhrchens lagen unten runde Tropfen von wasserreicherer Salzlösung *A*, und oben viele runde Blasen von alkoholreicherer Salzlösung *B*. In den Tropfen und Blasen schwebten noch viele kleinere einzelne Kugeln von anderer Lichtbrechung oder waren als kleine Linsen und Blasen in der Oberfläche der Tropfen und Blasen verteilt. Die Blasen im oberen Teile gaben Wasser an den umgebenden Alkohol ab und verwandelten sich in doppeltbrechende Krystalle, die oft an der oberen Glaswand haften

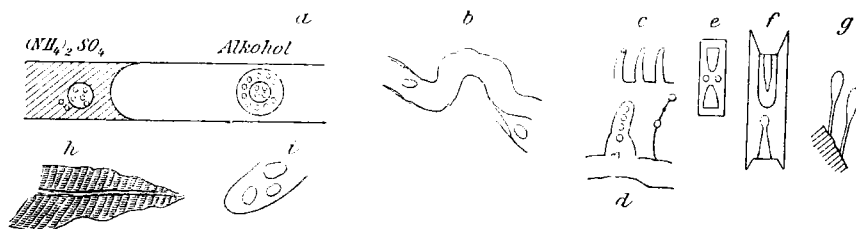


Fig. 76.

blieben wie die Blasen öltartiger Flüssigkeit, aus denen sie sich abgeschieden hatten (Fig. 76, *a*). Zuweilen lagen mehrere gleich orientirte doppeltbrechende Krystalle nebeneinander, die dann aus nebeneinander liegenden Blasen von Salzlösung *B* nacheinander auskrystallisirt waren, durch Contact mit dem vorher entstandenen Krystall der Nachbarzelle, ähnlich wie bei wässriger CuSO_4 -Lösung und Alkohol (§ 49).

Nach zwei Stunden hatten sich im oberen Teile des Röhrchens alle Blasen in doppeltbrechende Krystalle verwandelt, viele mit kugelförmigen Hohlräumen ohne Doppelbrechung.

Die in den Alkohol ausserhalb des Glasröhrchens ausgeflossene Salzlösung bildete Krystallvegetationen von der Form eines Tannenbaumes (Fig. 76, *h*). Die einströmende Flüssigkeit bekleidete sich mit öltartiger Salzlösung *A* (die später zu doppeltbrechenden Krystallen erstarrte), und bildete damit einen Stammschlauch, von dem nach beiden Seiten kleinere

Querschläuche oder Aeste ausgingen, die unter φ^0 gegen den Stammschlauch geneigt und wieder mit kleineren Schläuchen oder Seitenästen, wie mit Tannennadeln besetzt waren. Der Winkel φ konnte 45^0 oder auch kleiner sein an demselben Tannenbaum. Die Aeste und Seitenäste sind hohle Röhren mit Anschwellungen, runden Kuppen und Querwänden (Fig. 76, c, d), wie die künstlichen Zellen der Metallsalzvegetationen (§ 25—29) mit doppeltbrechenden Krystallen im Innern, die in derselben Kammer verschieden orientirt sein können, bei der Krystallisation also noch durch sichtbare oder unsichtbare flüssige Schaumwände getrennt waren.

Die Wand des Glasröhrchens war später überall mit runden Blasen besetzt. Am Boden lagen prismatische Krystalle mit positiver Doppelbrechung und optischer Axe parallel der Prismenkante und kreisförmigen oder elliptischen Hohlräumen (Fig. 76, e, f). Die Krystalle erfüllen die Wände von dickwandigen Röhren mit Einschnürungen und Schaumkammern, welche durch Wirbel mit horizontalen Axen beim Einströmen des Alkohols oben und Ausströmen der Salzlösung unten sich gebildet hatten. In dem Schaumkammern lagen die Krystalle orientirt.

Bei Zusatz von Wasser entstanden glattbegrenzte doppeltbrechende Krystallmassen, wie die Myelinformen der Oelsäureschäume (Fig. 76, g, i), die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen dunkle Ringe zeigten, die bei Einschalten einer Gypsplatte von λ zuerst im zweiten und vierten Quadranten, später im ersten und dritten Quadranten nach aussen verschoben wurden, also zuerst negative, später positive Doppelbrechung zeigten. Aber es fehlte das dunkle Kreuz der Sphärokrystalle. Wahrscheinlich bestand die Myelinmasse aus Schaumzellen, die zuerst eingetrocknet und dann aufgequollen waren. Bei weiterer Einwirkung des Wassers entstanden runde Höhlungen in den Myelinformen (Fig. 76, i). Aus den Krystallen entstanden dicke gewundene Schläuche mit Astlöchern (Fig. 76, b), ähnlich den Metallsalzvegetationen mit Wasserglas oder Ferrocyankalium (§ 27—29).

§ 54. *Natriumsulfat, Wasser und Alkohol.* Nach dem Einbringen der Glasröhrchen mit concentrirter wässriger Lösung von Natriumsulfat (1,11) in 96proc. Alkohol unter Deckglas entstehen in der unten ausgeflossenen Salzlösung und dem

oben eingeflossenen Alkohol Kugeln von wasserreicher Salzlösung *A* und alkoholreicher Salzlösung *B*, in denen sich doppeltbrechende Krystalle abscheiden. Diese werden von den periodisch entstehenden Ausbreitungswirbeln herumgetrieben, indem sich auf den Kugeln *A* wasserreicherer Alkohol, auf den Kugeln *B* alkoholreicherer Alkohol(?) mit der Grenzflächenspannung Null gegen die Flüssigkeit der Kugel und die umhüllende Flüssigkeit ausbreitet. Die doppeltbrechenden Krystallmassen sind aus Blasen öltartiger Flüssigkeit abgeschieden worden, die in den grösseren Kugeln schwebten, da sie noch von deformirten Kugelflächen begrenzt erscheinen.

Im Innern des Röhrchens liegt eine von concaven Endflächen begrenzte wasserreiche Salzlösung *A*, in der ebenfalls runde Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B*, oder schon

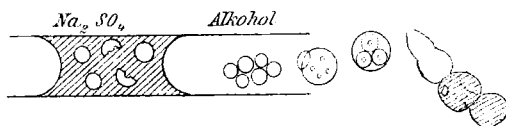


Fig. 77.

in doppeltbrechende Krystalle umgewandelte Blasen schweben und fortwährend durch Ausbreitungswirbel umgerührt werden, indem der Alkohol aus der Salzlösung Wasser aufnimmt und sich als Flüssigkeit *C* an den Endflächen der Salzlösung *A* periodisch ausbreitet nach Stellen grösseren Alkoholgehaltes.

Später erscheinen in der Salzlösung *A* mit Schaumwänden oder Krystallnadeln bedeckte doppeltbrechende Myelinformen. An den Krystallmassen ist noch deutlich zu erkennen, dass sie sich in der Nähe der Wandung von 0,03 mm weiten Röhren mit Einschnürungen, Anschwellungen und Schraubenwindungen oder aus öltartiger Salzlösung abgeschieden haben, deren Oberflächenspannung den Schlauchwänden bestimmte charakteristische Formen gegeben hatte.

Am Boden der Flüssigkeit lagen acht zusammengebackene Blasen von 0,1 mm Durchmesser, deren erstarrte Wände aus doppeltbrechenden Krystallen bestanden und mit leicht deformirten Querwänden und Querrippen ebenfalls bewiesen, dass sie aus öltartigen Schaumwänden entstanden waren.

In der Flüssigkeit selbst schwammen Schaumbrocken

herum, einzelne und aneinander gebackene Kugeln mit kleinen Kugeln oder Krystallnadeln im Innern, schraubenförmige und schneckenförmige Schläuche, in deren Wänden kleine helle Linsen verteilt sind, mit dünnen Querwänden oder Schaumzellen im Innern (Fig. 77).

§ 55. *Magnesiumsulfat, Wasser und Alkohol.* In den Glasröhrchen mit concentrirter wässriger Lösung von Magnesiumsulfat (1,275), welche unter Deckglas mit 95 proc. Alkohol zusammengebracht wurden, bildete sich eine wasserreiche Salzlösung *A* mit convexen Endflächen gegen die alkoholreiche Flüssigkeit *B*.

Auf der convexen Endfläche erfolgte aller drei Secunden, später aller zehn Secunden eine Ausbreitung von mit diffundirendem Wasser verdünntem Alkohol *C*, erkennbar an der dadurch hervorgerufenen Wirbelbewegung der in der Salzlösung *A* schwebenden Blasen.

Im Innern der Flüssigkeit *A* klebte an einer Endfläche eine kugelförmige Blase mit doppeltbrechenden Massen, die in radial angeordneten kegelförmigen oder fächerförmigen Schaumzellen mit Querwänden lagen, ähnlich wie bei den Sphärokrystallen aus Sodakörnchen in Kalksalzlösungen (§ 35 und 37). Die Wandungen der Schaumzellen und Querwände waren einfach brechend (Fig. 78, *a*).



Mg SO₄ + Alkohol

Fig. 78.

Mit einer Gypsplatte von λ combinirt zeigten die verschiedenen Schaumkammern verschiedene Polarisationsfarben. Die Krystallmassen derselben Schaumkammer bestanden aus gleich orientirten Krystallen, die aber in den verschiedenen Schaumzellen verschieden orientirt und bei dem Krystallisiren durch sichtbare oder unsichtbare Zwischenwände alkoholreicherer Flüssigkeit *B* getrennt waren.

Daneben lagen andere Kugeln mit radialen Scheidewänden, die unter 120° gegeneinander geneigt waren, die Schaumkammern mit ähnlich orientirten Krystallen gefüllt und kugeligen Hohlräumen im Innern oder schraubenförmigen Röhren mit runden Kuppen und Querwänden (Fig. 78, *b*). Ganz ähnliche Gebilde mit ähnlichen Schaumkammern und doppeltbrechenden Krystallen im Innern habe ich mit einem Sodakörnchen in verdünnten

Lösungen von Kalksalzen erhalten, mit grösseren oder kleineren Schaumkammern, als Sphärokrystalle zweiter Klasse (§ 35).

Unter dem oben in das Glasröhrchen eingeströmten Alkohol hatten sich kolbenartige Auswüchse mit Einschnürungen, Anschwellungen, runden Kuppen, und mit flüssigen Schaumwänden und doppeltbrechenden Massen im Innern gebildet, die grosse Aehnlichkeit mit den Myelinformen der Oelsäure¹⁾ hatten. Diese Röhren waren aus einem 0,025 mm dicken schraubenförmigen Schlauch entstanden, dessen nebeneinander liegenden vier Windungen 0,1—0,15 mm Durchmesser hatten (Fig. 79, a).

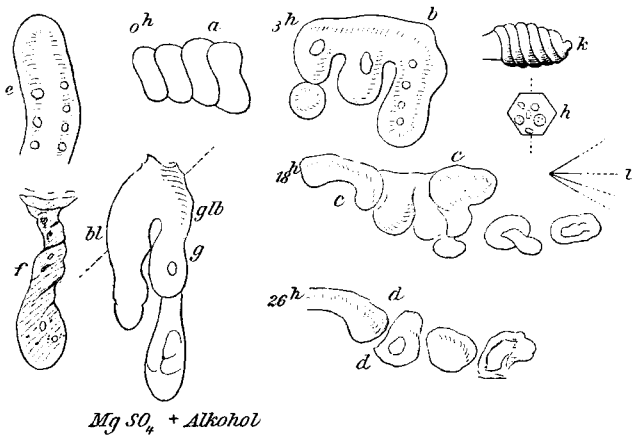


Fig. 79.

In der Wand dieser Röhren lagen Reihen kleiner Linsen, wie Pockennarben, in welche die mit alkoholreicherer Salzlösung *B* gefüllten Haarröhrchen zerfallen waren, die sich durch Flüssigkeitsströmung in der Wand wasserreicher Flüssigkeit *A* gebildet hatten (Fig. 79, e). Die Linsen waren ähnlich den Pockennarben der Niederschlagsmembranen von Cu_2FeCy_6 (§ 25).

Diese Myelinformen mit doppeltbrechenden Massen änderten langsam ihre Gestalt, indem durch Aufquellen ihr Volumen 12 Stunden lang zunahm, die einzelnen Schlauchstücke einen Durchmesser von 0,04 mm annahmen und sich der Kugelform näherten. Dann nahm das Volumen wieder ab (Fig. 79, b, c, d).

Die doppeltbrechenden Massen eines Schlauchstückes mit

1) G. Quincke, Wied. Ann. **53**. p. 603. Taf. VIII. Fig 8—10. 1894.

runder Kuppe waren kein homogener Krystall, denn sie erschienen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen beim Drehen des Objecttisches niemals ganz dunkel. Die Polarisationsfarben änderten sich durch Aufquellen ähnlich wie bei Leimgallerte. Nach drei Stunden lief parallel dem Rande ein dunkler Interferenzstreifen, der aussen braun, innen blau oder weiss gesäumt war. Nach weiteren 15 Stunden war das Volumen kleiner geworden, die schwarzen Interferenzstreifen hatten ihre Lage und Gestalt geändert, aber der Charakter der Doppelbrechung war derselbe geblieben. Nach 26 Stunden noch kleiner (Fig. 79, *d*).

Neben diesen Myelinformen lagen Kugeln und Massen von öartiger (alkoholreicher) Salzlösung *B*, doppeltbrechende sechsseitige Tafeln mit optischer Axe normal zu einem Seitenpaar von 0,03 mm mit vielen kleinen Kugeln von 0,0001—0,005 mm im Innern (Fig. 79, *h*). Ferner schraubenförmige Schläuche mit dicken doppeltbrechenden Wänden und einfachbrechendem Inhalt (Fig. 79, *f*, *g*, *k*).

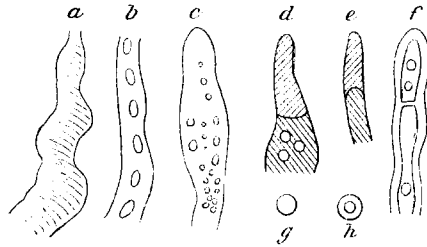
Aus der Salzlösung *A* bilden sich radiale Büschel feinsten doppeltbrechender Krystallnadeln (Fig. 79, *i*), die in der Längsrichtung in wenigen Sekunden zu mehreren Millimetern Länge anwachsen (Trichiten), indem das vordere Ende sich verlängert.

Nach 48 Stunden sind die alten Myelinformen verschwunden und neue dünnere entstanden mit negativer Doppelbrechung und optischer Axe normal zur Oberfläche, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen beim Drehen des Objecttisches das Gesichtsfeld stets erhellen. An die Glaswand haben sich Schaumzellen angesetzt mit Wänden von 120° Neigung.

§ 56. *Zinksulfat, Wasser und Alkohol.* Aehnliche Myelinformen wie wässerige MgSO_4 -Lösung bildet Zinksulfatlösung (1,451), welche in Glasröhrchen von 0,3 mm gefüllt unter einem Deckglas mit 96 proc. Alkohol zusammengebracht wird. Der Alkohol fliesst oben in das Glasröhrchen ein und bildet periodisch eine öartige Flüssigkeit mit Grenzflächenspannung gegen die umgebende Flüssigkeit. Dadurch entstehen Röhren mit Einschnürungen, Anschwellungen, Querwänden oder Querrippen mit eingelagerten Blasen aus öartiger Flüssigkeit. Aus diesen scheiden sich bald doppeltbrechende Krystalle ab.

Im Innern des Glasröhrchens liegt wasserreiche Salzlösung *A* mit convexen Endflächen, an denen sich eine Flüssigkeit *C*, wasserreicherer Alkohol, periodisch bildet und ausbreitet und Wirbelbewegungen erzeugt.

Nach zwei Stunden zeigten sich am Boden des Glasröhrchens Vollkugeln und Hohlkugeln mit dicken Wänden, doppelt contourirte kolbenartige Gebilde von 0,24 mm Länge und 0,01—0,1 mm Durchmesser, Röhren von 0,01—0,1 mm mit Anschwellungen, Einschnürungen, runden Kuppen und



Zn SO₄ + Alkohol

Fig. 80.

schwach oder stark doppeltbrechenden gallertartigen Massen im Innern, die aus schraubenförmigen Röhren durch Zerfallen und Aufquellen entstanden waren und runde Hohlräume im Innern hatten (Fig. 80). Diese Hohlräume enthalten wieder viele kleinere Kugeln oder Krystallmassen mit verschiedener Polarisationsfarbe in einzelnen Schaumkammern.

Nach 24 Stunden haben sich viele Röhren mit Querwänden gebildet, wie Schilfrohre, mit doppeltbrechender Substanz gefüllt, schraubenförmige Schläuche und Schaumzellen.

Bei Ersatz des verdampften Alkohols wurde die wasserhaltige Flüssigkeit aus dem Glasröhrchen verdrängt, sie krystallisierte plötzlich und aus den Myelinmassen wuchsen dünne doppeltbrechende Krystalle hervor, normal zur Oberfläche, deren ebene Endfläche sich beim Wachsen mit einer Geschwindigkeit von 0,18 mm in der Secunde vorwärts schob (Fig. 81).

Die grossen Krystalle im Glasröhrchen hatten sich in Büschel dünner, doppeltbrechender Nadeln verwandelt oder in Hunderte von kleinen Kugeln von 0,012 mm, die sich an der Glaswand festgesetzt hatten.

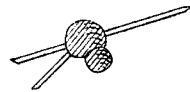


Fig. 81.

Nach drei Tagen waren noch Myelinbildungen sichtbar. Bei Zusatz von Wasser bilden sich von glatten krummen Flächen begrenzte kolbenartige Massen, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen einen dunklen Interferenzstreifen parallel dem Rande zeigen. Ausserhalb des Interferenzstreifens liegt Masse mit positiver, innerhalb solche mit negativer Doppel-



Fig. 82.

brechung und optischer Axe normal zum Rande (Fig. 82). Ähnliche Doppelbrechung zeigt aufquellende Leimgallerte. Daneben lagen abschmelzende doppeltbrechende Krystalle mit runden Begrenzungsflächen und geschlossenen

Interferenzcurven, die durch Abschmelzen allmählich dünner und kleiner wurden, sodass die Interferenzcurven sich zusammenzogen und nach Innen rückten.

Bei Wiederholung der Versuche schieden sich ausserhalb des Röhrchens Büschel von radialen Aesten ab, die von einem Punkt ausgingen und zonenweise bald mehr, bald weniger doppeltbrechende Krystalle enthielten mit optischer Axe parallel dem Radius, und positiver Doppelbrechung, wie ein Stück eines positiven Sphärokrystalles erster Klasse (§ 42).

In den grösseren Krystallen von Zinksulfat lagen Hohlräume in der Form von Schaumzellen oder Röhren mit Anschwellungen, parallel oder normal zu benachbarten Krystallflächen.

§ 57. *Wässerige Lösungen von Alaun und Salmiak mit Alkohol.* Salzlösungen, welche reguläre Krystalle ohne Doppelbrechung bilden, sind für diese Beobachtungen weniger geeignet. Ich habe aber auch einige Versuche mit Alaun und Salmiak angestellt, die im wesentlichen dieselben Erscheinungen zeigten, wie die wässerigen Lösungen doppeltbrechender Krystalle.

Röhrchen mit wässriger *Alaunlösung* in 96 proc. Alkohol unter Deckglas gaben zahlreiche Kugeln, die sich an der Röhrenwand ansetzten und durch die Wirbelbewegung einzelner Kugeln in ihrem Innern auf periodische Ausbreitung an der Oberfläche der grösseren Kugeln hindeuteten. Die aus den Röhren ausgeflossene Salzlösung bildet ebenfalls Kugeln mit zahlreichen darin schwebenden Blasen und starken Ausbreitungswirbeln. Ausserdem bilden sich Dendritenkrystalle, wie Tannenbäume, mit normal an den Hauptstamm angesetzten

Seitenästen, die zuerst runde Kuppen haben und sich später in Octaeder verwandeln.

Aehnliche Erscheinungen zeigt wässrige *Salmiaklösung* in Alkohol. Auch Dendritenkrystalle, in Form von Tannenbäumen mit normal an den Hauptstamm angesetzten Seitenästen, als ob die ölartige Flüssigkeit die schon erstarrte Schlauchwand des Hauptstammes durchbrochen und sich an diese normal angesetzt hätte (Fig. 83, *a*). In den Seitenästen waren kugelförmige Blasen zu erkennen (Fig. 83, *b*).

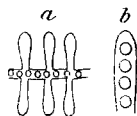


Fig. 83.

§ 58. *Krystallskelette oder Tannenbäume. Gekrümmte und schraubenförmige Krystalle. Büschel von Krystallnadeln oder Trichiten.* Aehnliche Formen von Dendriten oder Krystallskeletten, wie sie in § 57 beschrieben wurden, hat schon O. Lehmann¹⁾ durch Alkohol aus wässrigen Lösungen abgeschieden, oder beim Krystallisiren heiss gesättigter Lösungen erhalten. Während ich normal angesetzte Seitenäste erhalten habe, hat Lehmann auch schief angesetzte Seitenäste bei Salmiak beobachtet. Bei normal angesetzten Seitenästen bildeten die Hauptstämme einen vierstrahligen Stern, bei schief angesetzten Seitenästen einen sechs- oder achtstrahligen Stern. Normal und schief angesetzte Seitenäste bei Krystallskeletten von Salmiak hat auch Bütschli²⁾ beobachtet; ebenso Schaummassen und Sphärokrystalle.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, dass zufällige Verunreinigungen die schiefe Neigung der Seitenäste gegen den Hauptstamm herbeigeführt haben, da im allgemeinen Krystalle des regulären Systems Krystallskelette mit normal angesetzten Seitenästen zeigen, z. B. LiCl , CsCl , AgCl , AgJ , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (und metallisches Eisen).³⁾ Die abgerundeten Kuppen der Nadeln der Seitenäste, die runden Blasen im Hauptstamme weisen auf ölartige Flüssigkeit mit Oberflächenspannung hin, die aus wässrigerer Lösung des Salzes abgeschieden worden ist.

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 327. 332. 615. Figg. 146. 153—155. 615. 1888; *Zeitschr. f. Krystallographie* 1. p. 457. Taf. XIX. Fig. 5—6. 1877.

2) O. Bütschli, *Untersuchungen über Structuren* p. 107. Figg. 31—34, Taf. V. Figg. 3, 5, 8. Leipzig 1898.

3) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 671; 2. p. 549; 1. p. 745, 482, 792. 1888—1889.

Bei Kupfersulfat (§ 49) hatten die Seitenäste eine Neigung zum Hauptstamme, die um 18° und 11° von 90° abwich. Bei Ammoniumsulfat (§ 53) habe ich Neigungswinkel von 45° , und an demselben Tannenbaum Neigungen von 45° und etwa 30° beobachtet. Die Seitenäste und die an denselben verteilten Nadeln waren stets hohle Röhren mit Anschwellungen, runden Kuppen und Querwänden, oder mit runden Blasen und Schaumzellen im Innern. Sie sind also sicher aus ölartiger Flüssigkeit entstanden. Während ein Neigungswinkel von 90° dadurch erklärt ist, dass neue flüssige Schaumwände sich an schon erstarrte ältere Schaumwände ansetzen, muss man bei anderen Neigungswinkeln auf Schaumwände mit verschiedener Oberflächenspannung oder verschiedener Erstarrungsgeschwindigkeit schliessen. Doch müssen darüber weitere Untersuchungen entscheiden.

Die von Frankenheim¹⁾, O. Lehmann²⁾ u. a. beobachteten gekrümmten und wellen- oder schraubenförmigen Krystalle sind meiner Ansicht nach Krystalle, die sich aus ölartiger Flüssigkeit abgeschieden haben und noch die Gestalt der Flüssigkeit in wenig veränderter Form erkennen lassen, aus der sie entstanden sind, wie ich oben (§ 49) ähnliche Erscheinungen bei Kupfersulfat beschrieben habe.

Die Entstehung der Büschel haarförmiger Krystallnadeln oder Trichiten soll nach O. Lehmann³⁾ durch eine kleine Blase an der Spitze der Nadeln und periodische Ausbreitung (dort Contactbewegung genannt) begünstigt werden, indem ruckweise Flüssigkeitsströmungen auftreten.

Bei den Trichiten von Styphninsäure zeigen die Zeichnungen von Lehmann Knicke mit Winkeln von 90° und 120° . Wahrscheinlich war für den ersten Fall ein Teil der Nadel schon erstarrt, als der andere Teil sich ansetzte, und für den zweiten Fall stiessen drei flüssige Wände unter gleichem Neigungswinkel zusammen, von denen später eine Wand abgefallen ist. Wenigstens habe ich ähnliche Bildungen bei Seifenlamellen, Kieselsäurelamellen oder Schaumwänden anderer Substanzen mehrfach wahrgenommen.

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111. p. 28. 1860.

2) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 375. 1888.

3) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 355 u. 357. 1888.

Bei den von mir beobachteten Büscheln nadelförmiger Krystalle waren die einzelnen Nadeln hohl, und zeigten sehr verschiedene, oft sehr schwache Doppelbrechung in den Wänden. Bei Kupfersulfat waren im Innern der Krystallnadel schraubenförmig aneinander gereihte Blasen sichtbar (Fig. 72, c, § 49). Aus kugelförmigen Tropfen wuchsen in radialer Richtung grössere Röhren heraus (Fig. 67, § 49) mit Anschwellungen, deren Inhalt später zu Krystallen erstarrte, oder bei Zinksulfat gerade Krystallnadeln (Fig. 81, § 56), an deren Endfläche sich langsam neue Substanz ansetzte, oder bei Ammoniumsulfat hohle Röhren mit birnförmigen Enden, wie bei den Zellen von Mangansulfat oder -chlorid in Wasserglaslösung (Fig. 76, g, § 29).

Diese Büschel von hohlen Krystallnadeln sind ganz ähnlich gebaut wie die Sphärokrystalle, bei denen um eine runde Kernblase radiale Röhren angeordnet sind, deren Wände Schaumzellen mit doppeltbrechenden Massen oder Krystallen enthalten. Die ursprüngliche Form der flüssigen Schaumwände mit flüssigem Inhalt kann durch die Ausscheidung der Krystalle etwas geändert werden.

Das Emporwachsen der Nadeln aus einer Kugel in radialer Richtung hat Aehnlichkeit mit dem plötzlichen Hervortreten einer Myelinform aus einer glatten Oelsäurewand bei Einwirkung von Alkalien, oder aus einer glatten Wand von Leimlösung bei Einwirkung von Gerbsäure. Die eigentliche Schaumstructur ist bei den dünnen Nadeln und feinen Schaumzellen oft im einzelnen Falle ebensowenig zu sehen oder festzustellen, wie bei den Sphärokrystallen mit unsichtbaren Schaumzellen (§ 37—41), und wie bei diesen nur durch die Analogie oder Continuität der Erscheinungen zu beweisen.

Ich möchte dabei nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass durch Zusatz von Gummi, Gelatine oder anderen Substanzen zu den wässerigen Salzlösungen im allgemeinen nicht indifferente Stoffe der Salzlösung zugesetzt werden, welche nur ihre Viscosität vermehren, sondern dass diese Stoffe mit den Salzen Flüssigkeiten mit verschiedener Grenzflächenspannung bilden können, ja dass unter Umständen sehr kleine Mengen fremder Substanz den Verlauf der Erscheinungen und die

Ausscheidung der Krystalle erheblich modificiren können, wie ich weiter unten ausführlich nachweisen werde.

§ 59. *Salze bilden mit Wasser eine salzreiche Lösung A und eine salzarme Lösung B mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche. Krystalle sind Schaummassen oder Gallerte.* Im Vorstehenden wurde nachgewiesen, dass wässerige Salzlösungen bei Berührung mit Alkohol wasserreiche und alkoholreiche Salzlösungen bilden, die an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit eine merkliche Oberflächenspannung haben und unter dem Einfluss dieser Oberflächenspannung Blasen oder zusammenhängende Blasen, Zellen oder Schaumkammern bilden, oder Röhren mit Schraubenwindungen und Anschwellungen, deren Wände parallel oder normal zur Begrenzungsfläche der Schaumzellen oder der Krystallfläche der ausgeschiedenen Krystalle liegen.

Zum Teil zeigen die Grenzflächen dieser Höhlungen die Gleichgewichtsformen der Flächen mit Oberflächenspannung, zum Teil sind sie erstarrt, ehe diese Gleichgewichtsform erreicht war.

Die schliessliche Gestalt der erstarrten Schaumwände oder Krystalle hängt auch von der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Viscosität der flüssigen Massen ab, und wird durch kleine Verunreinigungen erheblich beeinflusst.

Diese Höhlungen in den Krystallen haben schon H. de Sénarmont¹⁾, Frankenheim, O. Lehmann beschrieben gelegentlich der Krystallbildung aus wässerigen Salzlösungen bei Gegenwart von Alkohol. H. de Sénarmont sagt ausdrücklich, dass die Mehrzahl der Krystalle, welche sich bei Gegenwart von Alkohol, Farbstoffen oder anderen Substanzen aus wässerigen Lösungen abscheiden, im Innern eine schwammige Masse oder ein netzförmiges Gewebe bildet, in dem die verschiedenen Unreinlichkeiten verteilt sind.

Frankenheim²⁾ findet nach Zusatz von Alkohol die Hohlräume parallel der nächsten Seitenlinie der Krystalltafel verlängert und nebeneinander gereiht. Nach der Mitte sind die Hohlräume grösser und unregelmässiger gestaltet.

1) H. de Sénarmont, Ann. de chim. (3) 41. p. 334. 1854.

2) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111. p. 26 u. 28. 1860.

Die helle Rinde der Krystalle soll ein junges Product sein und das jetzt lockere Innere soll früher ebenfalls eine harte durchsichtige Oberflächenschicht gewesen sein und diese Eigenschaft durch den Einfluss der neugebildeten Oberfläche wieder verloren haben, indem die Mutterlauge das Bestreben habe, nach innen vorzudringen und dort das Salz wieder aufzulösen, das sich in der Nähe des Randes abgesetzt habe.

Ich kann dieser Auffassung nicht zustimmen. Die Hohlräume bilden sich gleichzeitig mit den durchsichtigen Teilen der Krystalltafel. Die Auflösung der schon gebildeten Krystalle und die Aenderung der Hohlräume im Innern hängt von der Flüssigkeitsströmung der wasserreichen und der alkoholreichen Salzlösungen verschiedener Concentration ab, und von den Ausbreitungswirbeln, die bei Gegenwart von Alkohol auftreten, wie ich oben nachgewiesen habe.

O. Lehmann¹⁾ hat das Wachstum der Krystalle erklärt durch die Ausbreitung der concentrirten Salzlösung auf der Oberfläche der schon gebildeten Krystallflächen, welche die salzärmere Lösung von dieser Oberfläche verdrängt. Er hat ferner auf das auch schon von Frankenheim beobachtete, zuweilen sehr regelmässige Pulsiren im Wachstum der Krystalle hingewiesen und den Einfluss kleiner Luftblasen am Ende langgestreckter Krystalle auf das Wachstum derselben bemerkt. Die Flüssigkeit von geringerem Salzgehalt, welche Salz an die Krystallfläche abgegeben hat, breitet sich an der Oberfläche der Luftblase aus, wird dadurch von der Krystallfläche fortgeführt und durch übersättigte Salzlösung ersetzt und damit der Krystallfläche neues Baumaterial zugeführt.

Da Luftblasen sich an der gemeinsamen Grenze heterogener Flüssigkeiten ausscheiden, so kann die Luftblase am Ende der Krystallnadel davon herrühren, dass die Endfläche des wachsenden Krystalls mit öltartiger Flüssigkeit überzogen ist. Dadurch wird die Luftblase auch an der Endfläche festgehalten.

Ich habe in den Krystallen Hohlräume ähnlicher Form, wie bei Gegenwart von Alkohol, auch ohne Alkohol bei Gegenwart von reinem Wasser erhalten, und schliesse daraus,

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 355 u. 715. 1888; *Zeitschr. f. Krystallographie* 1. p. 476. 1877.

dass auch hier nahe der Oberfläche der festen Krystallmasse eine Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze zweier Flüssigkeiten gewirkt haben muss.

Jedes Salz giebt mit Wasser zwei Lösungen. Eine grosse Menge salzärmer Lösung *B*, die gewöhnliche Salzlösung, und eine kleine Menge salzreicher Lösung *A*, ähnlich wie wir es später bei Lösungen der Colloide in Wasser kennen lernen werden.

Die beiden wässrigen Lösungen desselben Salzes, die salzreiche *A* und die salzarme *B*, haben an ihrer gemeinsamen Grenze eine Oberflächenspannung α_{AB} , ebenso wie die colloidreiche und die colloidarme Lösung eines Colloids in Wasser. Zwischen gewöhnlichen Lösungen und colloidalen Lösungen giebt es alle möglichen Uebergänge. Sie unterscheiden sich nur durch die Menge Salz oder Colloid, welche in der concentrirten Lösung *A* und der verdünnten Lösung *B* enthalten ist, und durch das Verhältniss dieser Mengen. Aus der salzreichen Lösung *A* des Salzes in Wasser scheiden sich die festen Krystallmassen ab. Diese öltartige Flüssigkeit *A* bildet zuerst flüssige zusammenhängende Blasen oder Schaumwände, die später erstarren bei weiterem Wasserverlust, ebenso wie ihr Inhalt. Krystalle sind erstarrte Schaummassen.

Mit der öltartigen Flüssigkeit *A* sind die erstarrten Schaumwände oder Krystallflächen überzogen und auf ihnen wird sich weniger concentrirte Salzlösung um so leichter ausbreiten, je concentrirter sie ist, entsprechend den Beobachtungen von O. Lehmann.

Wenn neue Krystallmassen sich anlagern, so fliesst die Flüssigkeit *A* mit den Schaumwänden von *A*, die Flüssigkeit *B* mit dem aus Flüssigkeit *B* bestehenden Inhalt der Schaumzellen zusammen. Beide können bei weiterer Wasserabgabe erstarren. Uebrigens können der Natur der Grenzflächenspannung entsprechend die Flüssigkeiten *A* und *B* ihre Rolle bei der Schaumbildung vertauschen und es können auch die Schaumwände aus salzärmer Flüssigkeit *B* und der Inhalt der Schaumzellen aus salzreicher Flüssigkeit *A* bestehen.

Die Grenzflächenspannung der, vielleicht unsichtbaren, Schaumwände gegen die umgebende Flüssigkeit kann durch kleine Mengen fremder Beimengungen stark geändert werden, ebenso deren Viscosität und Erstarrungstemperatur. Damit

wird sich der Neigungswinkel der ungleich zusammengesetzten Schaumwände und die vorübergehende Form ändern, in welcher die Zellen erstarren vor Erreichung des durch die Oberflächenkräfte bedingten Gleichgewichtszustandes.

Dadurch wird es verständlich, dass kleine Beimengungen die Krystallwinkel eines Salzes ändern (Frankenheim)¹⁾; dass wässrige Bittersalzlösung bei Gegenwart von Borax gute Krystalle, ohne Borax verkümmerte Krystalle liefert (von Hauer)²⁾; dass Kochsalz in Würfeln und bei Gegenwart von Harnstoff in Octaedern aus wässrigen Lösungen sich abscheidet (O. Lehmann).³⁾ Sehr kleine Mengen fremder Substanz genügen, sind aber notwendig, um den unsichtbaren Schaumwänden die betreffenden Neigungswinkel zu geben, die die Ausbildung einer bestimmten Krystallform möglich machen oder erleichtern.

Es wird weiter verständlich, dass aus wässrigen Salzlösungen an einer alten Krystallfläche neue Krystalle orientirt abgeschieden werden, nicht bloss wenn sie isomorph mit dem alten Krystall sind, sondern auch, wenn sie in einem anderen Krystallsystem krystallisiren, wie der alte Krystall. Frankenheim⁴⁾ hat gefunden, dass sich aus wässriger Jodkaliumlösung auf frischen Spaltflächen von zweiaxigem Glimmer reguläre Octaeder in orientirter Lage ansetzen, auf Glasflächen aber würfelförmige Krystalle in beliebiger Lage.

Die alte Vorstellung von Bravais⁵⁾ und L. Sohncke⁶⁾, welche die Krystalle als regelmässige netzförmige Anordnungen kleinster Theilchen, als Raumgitter, auffasst, ist mit dem Aufbau der Krystalle aus unsichtbaren Schaumzellen wohl vereinbar, wird dadurch nicht umgestossen, sondern nur modificirt. In den Durchschnittspunkten der Schaumkanten werden Fremdkörper festgehalten werden und dann netzförmig angeordnet sein.

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111. p. 35. 1860.

2) K. von Hauer, Verh. d. K. K. geol. Reichsanstalt Wien. p. 315—321. 1878.

3) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 300. 1888.

4) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 37. p. 521. 1836; 111. p. 39. 1860.

5) A. Bravais, Journ. de l'école polytechn. 19. p. 1—128. 1850.

6) L. Sohncke, Verh. d. naturw. Ver. in Karlsruhe p. 1—84. 1876; Entwicklung einer Theorie der Krystallstructur. 8^o. p. 1—245. 1879.

Auch wenn man den Krystallisationsprocess zur Gewinnung chemisch reiner Substanzen benutzt hat und weiter benutzen wird, so können dem Chemiker die kleinen Mengen fremder Substanz, welche die Bildung der Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit und damit die Bildung der Krystalle ermöglicht haben, wohl entgangen sein. Um so leichter, als man deren Einfluss bisher eigentlich nur gelegentlich beobachtet, aber nicht systematisch untersucht hat.

Wie die Lage der ebenen Krystallflächen und deren Neigungswinkel von der Oberflächenspannung der Schaumwände abhängen, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Uebrigens scheinen die unsichtbaren Schaumzellen der Krystalle nicht geschlossen zu sein, sondern offene Zellen, die miteinander in Verbindung stehen. Entweder sind die festen Schaumwände gebrochen oder die Schaumzellen bestehen aus verzweigten Canälen, wie bei Kieselsäureschäumen (vgl. folgenden Abschnitt IV, § 70, Fig. 95). Für offene Schaumzellen sprechen die optischen Veränderungen, welche Rinne¹⁾ bei Heulandit durch Austrocknen fand, und welche ähnlich den Aenderungen der optischen Eigenschaften von Leimgallerte sind, der man Wasser entzieht, wie ich weiter unten zeigen werde. Beide zeigen nebeneinander Partien mit positiver und negativer Doppelbrechung. Aehnliche Aenderungen zeigen nach den Untersuchungen von Rinne²⁾ und Friedel³⁾ alle Zeolithe, wenn man ihnen durch Austrocknen, Erwärmen oder Einwirkung von Schwefelsäure Wasser und andere Bestandteile entzieht und diese in den porösen Krystallplatten durch andere Flüssigkeiten oder Gase ersetzt. Da die optische Doppelbrechung mit der Natur der absorbirten Gase oder Flüssigkeiten wechselt, so müssen beide, das Gerüst der Schaumwände und der Inhalt der zusammenhängenden Schaumzellen, die optischen Eigenschaften der Krystalle bestimmen.

Für unsichtbare Hohlräume und zusammenhängende Massen klebriger Flüssigkeit im Innern der Krystalle sprechen auch die Versuche von Warburg und Tegetmeyer⁴⁾ über

1) F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. 1. p. 24. 1892

2) F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. 2. p. 28. 1897.

3) G. Friedel, Bull. Soc. Franç. d. Mineral. 19. p. 94. 1896.

4) E. Warburg u. T. Tegetmeyer, Gött. Nachr. p. 20. 1888.

die elektrolytische Leitung des Bergkrystalles bei 225°. Die Schaumwände oder der Inhalt der Schaumzellen enthält hienach ausser reiner Kieselsäure auch noch ein Natriumsalz als klebrige Flüssigkeit. Nach der chemischen Analyse enthält der Quarz höchstens $\frac{1}{2300}$ seines Gewichtes Na_2SiO_3 . Verschiedene Varietäten des Bergkrystalles zeigten verschiedenen elektrischen Widerstand.

Schon Reusch¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass die der Krystallfläche nächstanliegende Flüssigkeit gegen den Krystall hin aus Schichten von wachsendem Stoffgehalt besteht; dass beim Wachsen der Krystalle die an den Flächen abgelagerten Teilchen bei Entfernung des Lösungsmittels eine erhebliche Contraction zeigen und hierdurch die Flächen, an welche sie sich anlegen, in tangentielle Spannung versetzen. Diese Qualität würde gewöhnlich den Colloiden zugeschrieben, es sei aber denkbar, dass dieselbe Qualität, wenn auch in geringerem Grade, gewissen Krystalloiden zukomme.

Auch C. Klein²⁾ sagt ausdrücklich, dass bei den Erscheinungen der secundären oder Spannungsdoppelbrechung die Form das den optischen Abnormitäten Gestalt Verleihende ist. Dass beim Act der Krystallisation in einem kurzen Zeitmoment beim Festwerden nicht nur eine Contraction der Masse ähnlich den Colloiden stattfindet, sondern auch die Gestalt des vorhandenen Körpers selbst einen Einfluss auf diese Contraction geltend macht, der auf einer gegebenen Fläche nach Art ihrer Umgrenzungselemente . . . nach Temperatur und Concentration der Lösung verschieden, differente Effecte äussern wird und gleiche nur unter gleichbleibenden Bedingungen erzeugt. Klein³⁾ nimmt einen Zustand des Erweichens der festen Körper vor dem Flüssigwerden an. Krystallisirte Körper und Colloide unterscheiden sich durch die Stärke dieses Zustandes.

Die von Pekelharing, A. Wichmann⁴⁾ u. a. untersuchten Krystalle von Eiweiss, welche aus Lösungen von Ammoniumsulfat erhalten wurden, oder die Krystalle von Oxyhämoglobin

1) E. Reusch, Pogg. Ann. 132. p. 621. 1867.

2) C. Klein, Gött. Nachr. p. 560. 1882.

3) C. Klein, Neues Jahrb. f. Mineral. 1. p. 240. 1884.

4) A. Wichmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 27. p. 581 u. 588. 1899.

von A. Schwantke¹⁾ haben wechselnde und oft schwache Doppelbrechung, saugen wie die von O. Lehmann²⁾ untersuchten organischen Verbindungen begierig Farbstoffe auf und quellen auf mit Veränderungen der Krystallform.³⁾ Dabei geht die positive Doppelbrechung durch einen isotropen Zustand in negative Doppelbrechung über⁴⁾, wie ich dies auch beim Aufquellen oder Eingehen (Schrumpfen) von Leimgallerte beobachtet habe und später ausführlicher beschreiben werde.

Die Eiweisskrystalle stehen in der Mitte zwischen den Sphärokrystallen zweiter Klasse, den Myelinformen oder Trichiten und den gewöhnlichen Krystallen. Sie zeigen die Eigenschaften eines Schwammes oder Gerüstes von aneinander gereihten Schaumzellen, deren Wände ausser dem Eiweiss auch noch Ammoniumsulfat enthalten werden, da dieses zur Krystallbildung notwendig ist, wie Hofmeister⁵⁾ zuerst gezeigt hat.

Ich vermute, dass sich diese Eiweisskrystalle und die Krystalle von Leim, welche ich weiter unten beschreiben werde, hauptsächlich durch die erheblichere Grösse der Schaumzellen und die längere Dauer des flüssigen Zustandes der Schaumwände von den gewöhnlichen Krystallen unterscheiden.

§ 60. *Resultate.*

1. Die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze von Aether und Wasser beträgt an einer frischen Grenzfläche 1,25 mg/mm und nimmt mit der Zeit ab, in drei Stunden um 33 Proc., indem das Wasser Aether und der Aether Wasser aufnimmt.

2. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol und Wasser ist sehr klein, nimmt mit der Berührungzeit beider Flüssigkeiten ab, bedingt die Wellen- und Schraubenlinien eines dünnen Wasserstrahles, der langsam in Alkohol einfliesst, und wird sehr bald Null.

1) Arthur Schwantke, Zeitschr. f. physiol. Chem. 29. p. 486. 1900.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 52. 1894.

3) Vgl. die Zusammenstellung der Literatur bei Fr. N. Schulz, Krystallisation von Eiweissstoffen. 8°. p. 10 u. 35. Jena 1901.

4) A. Gürber, Verhandl. phys.-med. Ges. Würzburg 29. p. 117. 1895; A. Wichmann, l. c. p. 588.

5) F. Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14. p. 166. 1899.

3. Wässrige Salzlösungen (von Kupfersulfat, Mangansulfat, Aluminiumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Alaun, Salmiak) haben an der Grenze mit Alkohol eine Oberflächenspannung, deren Grösse 0,3 mg/mm oder kleiner ist und mit der Concentration der Salzlösung und des Alkohols abnimmt.

4. Unter dem Einfluss dieser Grenzflächenspannung bilden die aus wässrigen Salzlösungen bei Zusatz von Alkohol in kurzen Zwischenräumen abgeschiedenen wasserreichen und alkoholreichen Salzlösungen zahlreiche Tropfen und Blasen, in denen wieder einzelne oder aneinander hängende Blasen (Schaumzellen) aus alkoholreicher oder wasserreicher Salzlösung verteilt sind. Dabei bilden sich zuerst Röhren parallel dem Umfang und parallel dem Radius der Tropfen in regelmässiger Verteilung, die dann später durch Grenzflächenspannung Anschwellungen und Einschnürungen bekommen oder in einzelne kugelförmige Blasen zerfallen.

5. Diese Blasen können Wasser aufnehmen und aufquellen, oder Wasser abgeben an den umgebenden Alkohol und kleiner werden, oder zu Krystallmassen erstarren. An den mehr oder weniger deformirten Krystallmassen ist noch die ursprüngliche Gestalt der flüssigen Blasen und Schaumzellen zu erkennen, aus denen sie entstanden sind.

6. Ein Krystall kann bei seinem Entstehen die übersättigte Salzlösung im Innern einer Nachbarblase durch Contact zum Krystallisiren bringen, die dann zu gleich orientirten Krystallen erstarrt. Eine Reihe Blasen kann auf diese Weise, eine nach der anderen, in feste Krystalle übergehen. Die aus den einzelnen Blasen erstarrten Krystallmassen können aneinander hängende oder voneinander getrennte gleich orientirte Krystallmassen bilden.

7. Wasser und wässrige Lösungen von Salz und Alkohol breiten sich an der Grenze von Salzlösung und Alkohol mit grösserer Concentration aus, erregen Ausbreitungswirbel, wirbeln die in der Flüssigkeit schwebenden Tropfen, Blasen oder aus ihnen abgeschiedenen Krystalle herum oder führen sie nach der wässrigen Salzlösung hin, oder vereinigen sie zu grösseren Tropfen oder Blasen, oder sammeln sie an bestimmten Stellen an.

8. Die grossen, kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern mit flüssigen oder von festen Krystallen durchsetzten oder aus festen Krystallen bestehenden Wänden können gleich oder verschieden orientirte Krystallmassen in ihrem Innern oder in den kleinen Zellen der Schaumwände enthalten.

9. Die Schaummassen eines Salzes mit Wasser und Alkohol bilden Sphärokrystalle erster und zweiter Klasse (§ 42) mit dunklem Kreuz, mit und ohne dunkle Ringe, mit positiver, negativer oder indifferenter Doppelbrechung wie die Sphärokrystalle aus Calciumcarbonat (§ 35—43) oder Myelinformen, wie die Myelinformen der Oelsäureschäume oder wie die Stärkekörner.

10. Bei einem Teil der Sphärokrystalle rührt die Doppelbrechung her von den in den Schaumwänden verteilten festen Krystallen.

11. Die optische Doppelbrechung mit positivem oder negativem Charakter bei demselben Salze, zum Teil bei demselben Sphärokrystalle, weist darauf hin, dass ein Teil der Schaumwände aus fester amorpher Substanz oder sehr klebriger Flüssigkeit besteht, die durch Zug- oder Druckkräfte beim Aufquellen und Eingehen der Schaumzellen gedehnt oder comprimirt und dadurch doppeltbrechend geworden sind.

12. Die Krystallskelette oder Tannenbäume entstehen aus öltartiger Flüssigkeit *A* und wässriger Flüssigkeit *B* mit Grenzflächenspannung an der gemeinsamen Grenze, indem die Flüssigkeit *A* hohle Röhren, Blasen und Schaumzellen in der Flüssigkeit *B* bildet. An die erstarrten und von strömender Flüssigkeit durchbrochenen Röhrenwände des Hauptstammes und der Seitenäste setzen sich die neuen noch flüssigen Wände der Seitenäste oder Tannennadeln normal an. Bei schief angesetzten Seitenästen und Tannennadeln müssen die Wände aus öltartiger Flüssigkeit verschiedene Oberflächenspannung gehabt haben oder erstarrt sein, ehe die durch die Grenzflächenspannung bedingte Gleichgewichtslage erreicht war.

13. Gekrümmte oder schraubenförmige Krystalle sind aus Röhren oder Schaumzellen mit flüssigen Wänden von öltartiger Flüssigkeit entstanden. Die Wände oder der Inhalt der Röhren und Schaumzellen ist später zu Krystallen erstarrt, an denen sich noch die etwas geänderte Gestalt der Flüssigkeit erkennen lässt, aus der sie entstanden sind.

14. Trichiten bestehen aus Büscheln haarförmiger Krystallnadeln, hohlen Röhren mit Schaumzellen in den Wänden. Aehnlich wie bei den Sphärokrystallen scheiden sich aus einer Kugel oder Linse öltartiger Flüssigkeit, vielleicht durch Aufnahme kleiner Mengen fremder Substanz, Röhren, Blasen oder Schaumzellen periodisch ab, parallel dem Umfang oder parallel dem Radius der Linse in regelmässiger Verteilung. Die Nadeln wachsen, indem sich an die Spitze der Nadel neue Substanz ansetzt.

15. Ein Salz bildet mit Wasser eine kleine Menge salzreicher Lösung *A* und eine grosse Menge salzarmer Lösung *B* mit merklicher Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze, ähnlich wie ein Colloid.

16. Die Krystalle entstehen aus einer Gallerte, oder aus unsichtbaren Schaumzellen mit ursprünglich flüssigen Wänden aus öltartiger salzreicher Flüssigkeit *A*, gefüllt mit salzarmer Flüssigkeit *B*, welche beide später unter Wasserabgabe erstarren.

17. Es ist wahrscheinlich, dass kleine Mengen fremder Substanz die Bildung und Neigungswinkel der Schaumwände aus öltartiger salzreicher Flüssigkeit *A* und die Form der Schaumzellen wesentlich beeinflussen.

18. Die Krystalle von Eiweiss und Oxyhämoglobin stehen in der Mitte zwischen den Sphärokrystallen zweiter Klasse, Myelinformen oder Trichiten und den eigentlichen Krystallen.

Heidelberg, den 9. Februar 1902.

(Eingegangen 13. Mai 1902.)
