

Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie

27 (1897) 477-512

476 W. Barlow. Die Bezieh. der im amorph. u. kristallin. Zustande etc. herrschend. In diesem Falle wird sich der Sinn der spezifischen Drehung ändern, sobald wir von dem unzerstörten zum zerstörten Zustande übergehen.

Die Entdeckung von Wrouboff, dass in dem Falle des weinstein-sauren Rubidium, welches in beiden Zuständen optisch activ ist, der Sinn der Drehung nicht der gleiche ist in beiden Fällen, kann in diesem Zusammenhang erwähnt werden 1).

Wir können aus der vorausgehenden Betrachtung ersehen, dass zu den fünf Klassen, in welche die Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, das gewöhnlich polarisirte Licht in circularpolarisirtes zu verwandeln, getheilt werden können, es genau entsprechende fünf Klassen der Structur giebt, welche durch charakteristische geometrische Eigenschaften sich unterscheiden.

Es braucht daher kaum wiederholt zu werden, dass die Circularpolarisation eine mechanische Wirkung ist, welche von den relativen Lagen der endlichen Theilchen der Körper abhängt, und dass das Verschwinden dieser Eigenschaft und die in ihr beobachteten Veränderungen, wenn der Zustand des sie darstellenden Körpers sich ändert, ebenfalls mechanische Wirkungen sind, die ausschliesslich durch die Veränderungen in der geometrischen Configuration bedingt sind.

1) Journ. de Physique 1894, 454. Ref. d. d. Zeitschr. 27, 440.

## XXI. Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates.

Theil V.

Die scheibelförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates.

Von

Heinrich Vater in Tharandt 1).

(Mit 8 Textfiguren.)

Inhalt: a. Einleitung. S. 477. — b. Die bisherigen Angaben über die Scheiben. S. 478. — c. Das Auftreten der Scheiben. Die Untersuchungsmethode. S. 482. — d. Entwicklung und Eigenschaften der farblosen Scheiben. Versuch 55. S. 485. — e. Gefärbte Scheiben. S. 494. — f. Die Abhängigkeit des Auftretens der Scheiben von dem Gehalte der Lösung an Calciumcarbonat. Versuche 56—63. S. 497. — g. Versuch, das Kalzium und die Auflösung der Scheiben zu erklären. S. 498. — h. Ergebnisse. S. 504.

### a. Einleitung.

Hermann Vogelsang 2) hat in seiner Abhandlung »Sur les Cristallites«, sowie in dem besonderen Buche »Die Krystalliten« folgende Definition aufgestellt:

»Krystalliten kann man alle diejenigen leblosen Gebilde nennen, denen eine regelmässige Gliederung oder Gruppierung eigenthümlich ist, ohne dass sie im Ganzen oder in ihren einzelnen Theilen die allgemeinen Eigenschaften kristallisirter Körper, insbesondere eine regelmässige polyedrische Umgrenzung zeigen.«

1) Die bisherige Rechtschreibung des Namens »Tharandt« ist in »Tharand« umändert worden.

2) Hermann Vogelsang, Sur les Cristallites, Études cristallogéniques. Arch. Néerlandaises, 1879, 5, 186, und: Die Krystalliten, herausgegeben von Ferdinand Zirkel, Bonn 1878.

Von derartigen Gebilden haben meine Krystallisationsversuche mit Calciumcarbonat bei 10—20° C. nur zwei Arten entstehen lassen. Die eine Art habe ich bereits unter der Bezeichnung »garbenförmige und dergl. Aggregate« näher beschrieben<sup>1)</sup>. Dieselben stehen den Krystallen noch sehr nahe, doch gehören sie wegen ihrer augenfälligen Abweichungen von einer »regelmässigen polyédrischen Umgrenzung« zweifellos zu den Krystalliten<sup>2)</sup>. Die zweite Art stellt eigentümliche, höchstens 0,08 mm Durchmesser aufweisende scheibenförmige Gebilde dar, von denen die Fig. 4—8 eine Vorstellung zu geben versuchen. Der vorliegende Theil dieser Abhandlung möge der Mittheilung meiner bisherigen Erfahrungen über diese scheibenförmigen Krystalliten gewidmet sein<sup>3)</sup>. Der Kürze wegen werde ich in diesem Theile, dem Beispiele Gustav Rose's<sup>4)</sup> folgend, die scheibenförmigen Krystalliten schlechthin mit »Scheiben« bezeichnen.

Die den hier beschriebenen Scheiben nur entfernt ähnlichen sternförmigen Gebilde (sechsgliedrige Sternkrystalliten nach Vogel'sang), in welchen sich das Calciumcarbonat beim Erhitzen einer Calciumbicarbonatlösung theilweise ausscheidet<sup>5)</sup>, sind bei den folgenden Erörterungen nicht mit inbegriffen.

#### b. Die bisherigen Angaben über die Scheiben.

So viel mir bekannt, erwähnt zuerst Link<sup>6)</sup> Gebilde, welche mit den von mir dargestellten Scheiben identisch sind. Link stellte Calciumcarbonatniederschläge durch Einleitung von Kohlensäure in Kalkwasser sowie durch Vermischen von Lösungen von Calciumchlorid und Ammoniumcarbonat dar und fand, dass diese Niederschläge aus Kugeln, Ringen und Rhomboëdern bestehen. Link's Abbildungen (dessen Figg. 4, 5 und 6) lassen mit Sicherheit erkennen, dass unter den »Ringen« die in den Figuren der vorliegenden Abhandlung dargestellten Scheiben in ihren ersten Entwicklungstadien zu verstehen sind. Die von Link hervorgehobene Ähnlichkeit der »Ringe« mit gewissen von Ehrenberg<sup>7)</sup> in der Kreide beob-

1) Diese Abhandlung, Theil IV, diese Zeitschr. 1896, 24, 376.

2) Diese Aggregate möchte ich mit »Sphärokrystalliten« bezeichnen, wie ich in meiner Abhandlung: »Des Wesen der Krystalliten« begründen werde.

3) Einigemal konnte ich bereits früher nicht umbie, die Scheiben in dieser Abhandlung nebenher zu erwähnen, und zwar im Theil II, diese Zeitschr. 1894, 22, 249 und im Theil IV, a. a. O. 1895, 24, 380, 382 u. 388 ff. Auf der letzten Zeile der letzteren Seite ist durch Druckfehler die Maximalgrösse der Scheiben statt zu 0,08 mm zu 0,3 mm angegeben worden.

4) Vergl. unten S. 479.

5) Vergl. wegen derselben Theil IV, a. a. O. S. 379 und Fig. 4.

6) H. F. Link, Ueber die erste Entstehung der Krystalle, Pogg. Ann. 1839, 46, 265.

7) C. G. Ehrenberg, Ueber mikroskopische neue Charaktere der erdigen und derben Mineralien. Pogg. Ann. 1836, 39, 161.

achteten Gebilden, den Organolithen<sup>1)</sup> der heutigen Nomenclatur, erstreckt sich jedoch nur auf den oberflächlichen Anblick der Scheiben. Eine weitergehende Aehnlichkeit ist keineswegs vorhanden.

Nahzu gleichzeitig mit Link und unabhängig von demselben versuchte Ehrenberg selbst, die von ihm beobachteten Kreidekörperchen durch Hervorrufen von Calciumcarbonatniederschlägen künstlich darzustellen. Er berichtet hierüber<sup>2)</sup>: »Die wahren Kreidekörperchen hat er (der Verf. Ehrenberg), wie früher, so auch neulich, nicht nachmachen können, allein etwas ähnliche, nur nicht dieselben Gebilde entstehen häufig beim Niederschlagen des kohlensauren Kalkes.« Dass unter den »etwas ähnlichen, nur nicht denselben Gebilden« die »Scheiben« zu verstehen sind, ist höchst wahrscheinlich, doch lässt sich dies aus den Angaben Ehrenberg's nicht vollkommen beweisen.

Gustav Rose hat die Scheiben mehrfach beschrieben. Zunächst fand er<sup>3)</sup> dieselben in einer erdigen Masse vor, welche einem hohlen Stalaktiten aus einer Freiburger Grube entstammte. Diese erdige Masse schildert Rose folgendermassen<sup>4)</sup>: »Unter dem Mikroskope besteht sie, wie in Taf. IV, Fig. 8 (der Abhandlung von Rose) dargestellt ist, theils aus . . . Rhomboëdern . . ., ausserdem aber aus eigentümlichen Scheiben, die in der Mitte einen mehr oder minder sechsseitigen Kern haben. Sie stehen in diesem Falle dadurch zu entstehen, dass sich sechs Rhomboëder um ein inneres symmetrisch gelegt haben, in anderen Fällen haben sie jedoch mehr das Aussehen von sechsseitigen Tafeln. Aber auch diese scheinen nur Abänderungen von Kalkspath zu sein, denn im Kolben vor dem Lethiröhre erhitzt, gab das Pulver kein Wasser, und das spezifische Gewicht betrug, wie bei dem Kalkspath, 2,746.« Unter »Pulver« ist hier jedenfalls die »erdige Masse«, welche Rose beschrieben hat, in ihrer Gesamtheit zu verstehen. Rose's Abbildung lässt keinen Zweifel darüber, dass die Scheiben dieser erdigen Masse den durch Fig. 4 dieser Abhandlung dargestellten Typus der scheibenförmigen Krystalliten besitzen. Die unter d. mitgetheilte Entwicklungsgeschichte dieser Krystalliten lässt jedoch erkennen, dass keine dieser in den Einzelheiten so wechselförmigen Formen durch Zusammenlagerung von Rhomboëdern entsteht.

Auch bei dem Verdunstenlassen von Calciumcarbonatlösungen hat Rose derartige Scheiben, und zwar wiederholt, angetroffen<sup>5)</sup>. So berichtet

1) Vergl. z. B. Steinmass und Döderlein, Elemente der Paläontologie 1890, S. 314.

2) In der Abhandlung: Ehrenberg, Ueber morpholithische Bildungen etc. Journ. f. prakt. Chemie 1819, 21, 193 ff.

3) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Erste Abhandlung. Abhandl. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. z. Berlin 1835, 1.

4) a. a. O. S. 99.

5) Gustav Rose, a. a. O., Anfang des dritten Theiles, Monatsberichte der

er unter anderem von einer auf der Oberfläche einer verdunstenden kalten Lösung von Calciumcarbonat entstehenden Krystalldecke: »Betrachtet man die Decke unter dem Mikroskope, so sieht man, dass sie entweder nur aus sehr vollkommen ausgebildeten und verhältnissmässig grossen Hauptrhomboidern aus Kalkspath besteht, oder mit grösseren und kleineren Scheiben gemengt ist, die einen runden oder mehr noch einen welligen Rand und in dem Mittelpunkte eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboider, was oft schwer zu entscheiden ist, enthalten.« In einer Fussnote fügt Rose noch hinzu: »Die blossen Rhomboider bilden sich vorzugsweise aus concentrirteren, die Gemenge mit den Scheiben aus weniger concentrirten Flüssigkeiten, daher letztere stets neben den Rhomboidern bei der sich bildenden zweiten Decke entstehen, wenn man die erste abgehoben hat.« Ferner berichtet Rose, dass die künstlich dargestellten Scheiben sich bei einer so starken Erhitzung, welche etwa gebundenes Wasser sicher austreiben würde, nicht verändern, und schliesst hieraus, dass dieselben aus Kalkspath bestehen und kein wasserhaltiges Calciumcarbonat sind. Ausserdem wird von dem genannten Forscher bemerkt: »Die Scheiben und Tafeln bilden sich immer nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit, was für ihre Entstehung eine Bedingung zu sein scheint.« Diese auch für die von mir beobachteten Scheiben zutreffenden Beschreibungen beweisen, dass die von Rose und von mir bei den Krystallisationsversuchen erhaltenen Scheiben identisch sind. Die ebenfalls sicher vorliegende Identität der von ihm künstlich dargestellten Scheiben mit jenen aus den Stalaktiten von Freiburg erwähnt Rose nicht.

Schliesslich hat Rose auch bei seinem zweiten Diffusionsversuche das Auftreten von Scheiben beobachtet, wie bereits im Theil IV dieser Abhandlung auf S. 380 berichtet worden ist, wo das Nähere über die Anstellung und den Verlauf des Versuches nachgesehen werden möge. Nunmehr kommt noch folgende Ausführung Rose's in Betracht<sup>1)</sup>: »Der oben erwähnte Schimmel bestand unter dem Mikroskope aus dünnen durcheinander geschlungenen Fäden, in welchen lauter sechseckige Tafeln von Kalkspath sassen, die zuweilen an den Rändern abgerundet waren, sämmtlich aber in der Mitte eine Kugel von amorphem, kohlen-saurem Kalk hatten. Der Bodensatz enthielt auch noch einzelne solcher Scheiben, die meisten aber bestanden aus den ähnlich gestalteten der Priestley'schen Materie; nach Ehrenberg, der sie untersuchte, hatten sie Aehnlichkeit mit einer Monade Chlamydomas pulvisculus.« Es dürfte kaum möglich sein, zu entscheiden, ob die ersteren der an dieser Stelle von Rose beschriebenen Scheiben mit

k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, 365. Die angeführten Stellen finden sich S. 369 bis 371.

1) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände etc. Fortsetzung des dritten Theiles. Monatsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, 576.

den von Rose sonst erwähnten und von mir dargestellten Scheiben identisch sind oder nicht.

Hermann Credner<sup>1)</sup> hat bei seinen bereits in den vorhergehenden Theilen citirten Versuchen ebenfalls neben den eigentlichen Krystallisationen einigemal Scheiben erhalten. Die von ihm als »sechseckige Rhomben aus Kalkspath« bezeichneten und in seiner Fig. 6 dargestellten Gebilde sind mit dem in Fig. 4 der vorliegenden Abhandlung dargestellten Gebilde identisch. Auch die in Credner's Fig. 4 abgebildeten »radialstrahligen Scheiben von Kalkspath« und das kleinere Scheibchen in Credner's Fig. 4 dürften auf ähnliche Gebilde hindeuten.

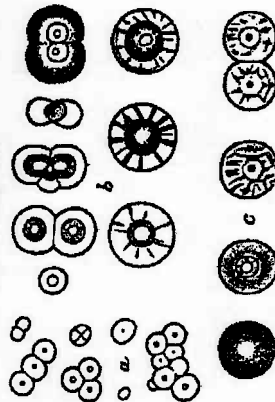
Sehr eingehend sind die Untersuchungen, welche Vogelsang in seinen unter a. citirten Arbeiten unter anderem auch über die Krystalliten des Calciumcarbonates angestellt hat. Er experimentirte in der Weise, dass er die Auscheidung des Calciumcarbonates auf dem Objectträger unter dem Mikroskope vor sich gehen liess. Da es bei der Beschreibung der Krystalliten sehr auf die Einzelheiten ankommt, so sei mir gestattet, auch über die Angaben Vogelsang's nicht durch Umschreibung, sondern durch Mittheilung des Wortlautes der wesentlichsten Stellen, welche sich auf die Scheiben beziehen<sup>2)</sup>, zu berichten: »Wir erhalten durch die Reaction von Chlorcalcium und kohlen-saurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nach der Verdichtung des ersten flockigen Niederschlages ganz ähnliche Kalkkörperchen, wie wir sie bei allen anderen in der Kälte erzeugten Präcipitaten von kohlen-saurem Kalke wiederfinden: Scheiben, Kugeln und Rhomboider. Im Allgemeinen lässt sich wohl der Grundsatz aufstellen, dass aus concentrirten Lösungen mehr scharf umgrenzte rhomboidrische Krystalle und Aggregate, aus schwachen Lösungen mehr rundliche, schalen- und kugelförmige Gebilde entstehen. Die Menge und Grösse der letzteren nimmt zu, wenn man der Lösung etwas Gelatine hinzufügt . . . « »Bei den kleinsten Kugeln oder Scheibchen habe ich zuweilen keinerlei Polarisationwirkung wahrnehmen können, doch ist jedenfalls doppelte Brechung in verschiedenen Abstufungen die Regel, Isotropie die Ausnahme für diese Körper.« »In Fig. I auf Taf. XI (soweit dieselbe Scheiben darstellt, copirt als Fig. 4 der vorliegenden Abhandlung) ist eine Reihe solcher Formen nach guter 800maliger Vergrösserung abgebildet. Die Grössenverhältnisse sind naturgemäss sehr wechselnd. Die kleinsten Scheibchen (a) messen ein bis zwei Tausendstel Millimeter im Durchmesser, die grösseren (b) erreichen selten 0,04 mm. Die ersteren sind zuweilen

1) Hermann Credner, Ueber gewisse Ursachen der Formverschiedenheiten des kohlen-sauren Kalks. Journ. f. prakt. Chem. 1870, 110, 393. — Eine kurze Andeutung des Inhaltes findet sich im Theil I, diese Zeitschr. 22, 438.

2) Citiert nach der deutschen Buchausgabe, S. 85—87.

ganz glatt, ohne jede deutliche Gliederung, gewöhnlich liegt aber in der Mitte ein punktförmiger Kern, und der Rand erscheint wie bei den grösseren Scheiben auffallend dunkel

Fig. 4. Vergr. 800.



durch die starke Brechungsdifferenz. Wahrscheinlich ist derselbe wulstig erhaben. Zuweilen sieht man auch eine schwache Andeutung einer radialen Theilung. Die grösseren Scheiben zeigen stets deutlich concentrische Abgrenzungen, und am äussersten Rande auch eine sehr feine radiale Streifung. Das Profil dieser Scheiben ist schwer mit Sicherheit zu erkennen, ich glaube jedoch, dass die Oberfläche nur sehr wenig von einer glatten Fläche abweicht, und dass die Zeichnung nur durch die innere Abgrenzung stärker hervortritt. Jedemfalls besteht ein Uebergang zwischen diesen flachen und den halbkugelig erhabenen Formen (c), welche im Inneren gewöhnlich ganz analoge Abgrenzungen und eine sehr feine radiale Streifung zeigen. Auch tritt in denselben gewöhnlich eine oder auch mehrere radiale Grenzlinien stärker hervor. Aus dem Vergleiche dieser Angaben mit dem unten im Abschnitt d. Mitgetheilten geht hervor, dass die von Vogelsang und von mir erhaltenen Scheiben sich sehr nahe stehen. Die im Allgemeinen geringfügigen Abweichungen dieser Gebilde von einander mögen sich zum Theil aus der verschiedenen Art ihrer Darstellung, zum Theil vielleicht auch aus der Gegenwart von etwas verschiedenen, spurenweise vorhandenen Beimengungen der zu ihrer Darstellung angewandten Chemikalien erklären (vergl. hierzu weiter unten Abschnitt g.).

Jene bereits bekannten Krystalliten, welche aus Calciumcarbonat und bestimmbarer Mengen von organischen Substanzen bestehen, werden auf S. 504 erwähnt.

#### c. Das Auftreten der Scheiben. Die Untersuchungs-methode.

Wie bereits aus dem unter b. Mitgetheilten hervorgeht, bilden sich die Scheiben bei der Ausscheidung von Calciumcarbonat sowohl durch Wechsellagerung als auch durch Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen. Beide Methoden der Ausscheidung habe ich bei meinen bisherigen Krystallisationsversuchen angewendet, allein, abgesehen von ordnenden Versuchen, nur unter Anwendung grösserer Mengen der Lösungen. Bei Anwendung der Wechsellagerung wurde die Vermischung der sich

umsetzenden Salze durch Diffusion herbeigeführt<sup>1)</sup>. Hierdurch wurde bedingt, dass bei diesen Versuchen nicht die Anfangs- und Zwischenstadien der Ausscheidungen untersucht werden konnten, sondern nur das nach Beendigung der Umsetzung durch Diffusion vorliegende Product. Dasselbe wurde stets von Scheiben frei befunden. Bei denjenigen Versuchen jedoch, bei denen Calciumbicarbonatlösungen verdunsteten, wurden die Ausscheidungen in ihren verschiedenen Stadien geprüft. Hierbei hatte im Gegensatz zu der Beobachtungsmethode von Vogelsang an Stelle eines einzigen Präparates, welches unter dem Mikroskope das Calciumcarbonat abscheidet, eine Reihe von Präparaten zu treten, welche den Ausscheidungen derselben Lösung in entsprechenden Zeitabschnitten entnommen wurden. Durch den langsameren Verlauf der Ausscheidung bei der letzteren Methode, sowie durch die hierbei auftretenden grösseren Dimensionen der Scheiben werden die Beobachtungen ungemein erleichtert, und durch die Reihe der Präparate die einzelnen Entwicklungsstadien des Niederschlages fixirt.

Einige besondere Versuche, bei denen Tropfen von Bicarbonatlösung auf Objectträgern unter dem Mikroskope verdunsteten, zeigten in Uebereinstimmung mit Vogelsang's Beobachtungen<sup>2)</sup>, dass den Ausscheidungen aus Bicarbonatlösungen keinerlei gelatinöse Vorstadien vorangehen. Auch rein kugelige Gebilde entstehen bei diesen Ausscheidungen nicht. Es tritt daher bei der Verdunstung von Calciumbicarbonatlösungen das Calciumcarbonat nur in der Form von Krystallen und Scheiben auf.

In Uebereinstimmung mit Rose's Angaben<sup>3)</sup> fanden sich nur in den unmittelbaren unter der Oberfläche der Lösungen entstandenen Ausscheidungen neben den Krystallen auch Scheiben vor. Die Ausscheidungen an den Glasflächen der Krystallisirgefässe bestanden ausschliesslich aus Krystallen. Falls die von Rose bei seinem zweiten Diffusionsversuche erwähnten Scheiben<sup>4)</sup> mit den hier besprochenen identisch sein sollten, so würden dieselben die einzige, durch ganz besondere Verhältnisse bedingte Ausnahme von dieser Regel bilden.

Von den zur Erzeugung des Calciumcarbonatniederschlags verwendeten und den bei zahlreichen Versuchen abstehtlich als Lösungsgenossen zugesetzten Substanzen hat sich das Auftreten der Scheiben völlig unabhängig erwiesen. Wird derselbe Krystallisationsversuch mit Substanzen wiederholt, die denselben chemischen Präparaten entnommen sind, so treten unter sonst gleichen Verhältnissen die Scheiben in nahezu oder völlig

1) Vergl. Theil I, diese Zeitschr. 31, 419 und Theil IV, diese Zeitschr. 34, 383.

2) Vogelsang, Die Krystalliten S. 32 u. 33.

3) Vergl. oben S. 480.

4) Vergl. oben S. 480.

gleicher Weise auf. Stammen hingegen die, so weit nachweisbar, chemisch reinen und identischen Substanzen von verschiedenen Ausgangsmaterial, so zeigt die Ausscheidung in Bezug auf die Scheiben ein anderes Verhalten. Es lässt sich jedoch nicht verkennen, dass, je sorgfältiger gereinigte Reagentien angewendet werden, die Scheiben in einer um so geringeren Anzahl auftreten und häufig auch ganz fehlen.

Im Allgemeinen entstehen die Scheiben gleichzeitig mit den ersten Krystallen und bilden, wenn sie überhaupt vorhanden sind, in der Regel einen völlig zurücktretenden Bestandtheil der Ausscheidung. Meist sind die Scheiben zwischen den Krystallen so ungleichmässig vertheilt, dass in Ausscheidungen, welche Scheiben enthalten, beim Durchmusteren mit dem Mikroskop in weitaus den meisten ein Gesichtsfeld von etwa 0,2 qmm bildenden Flächen keine Scheiben angetroffen werden, während andere von diesen Arealen Scheiben aufweisen, welche, in allerdings seltenen Fällen, bis zu 40 % der Individuenzahl der Ausscheidung erreichen. Wird wenige Tage (höchstens fünf) nach Einschütten einer Bicarbonatlösung in eine Krystallisirschale die zuerst entstehende Ausscheidung entfernt, so ist die nunmehr entstandene zweite Ausscheidung zuweilen reicher an Scheiben als die erste Ausscheidung. Dies war auch bei jener Lösung der Fall, mit welcher Rose experimentirt hat<sup>1)</sup>. Doch tritt diese Erscheinung keineswegs immer ein, sondern, wie eben gesagt, nur zuweilen, und zeigen die am besten gereinigten Präparate auch bei der zweiten Ausscheidung häufig gar keine Scheiben. Der Feststellung der näheren Umstände, unter denen die zweite Ausscheidung mehr Scheiben aufweist, wie die erste, ist der Abschnitt I. (S. 497) gewidmet.

Bei Ausscheidungen, bei denen nur farblose Krystalle auftreten, sind auch die eventuell auftretenden Scheiben ausnahmslos ungefärbt. Diese ungefärbten Scheiben waren in ihren Formen keineswegs völlig constant und hatten in den bisher von mir beschriebenen Versuchen ebenfalls ausnahmslos die seltsame Eigenschaft, in kurzer Zeit wieder zu verschwinden. In demjenigen Stadium der Ausscheidung, welches bei den bisher von mir veröffentlichten Verdunstungsversuchen als Ergebnis beschrieben werden musste, waren die anfangs mitunter vorhandenen farblosen Scheiben längst nicht mehr vorhanden. Von längerer Dauer erwiesen sich jedoch gefärbte Scheiben, die in solchen Ausscheidungen auftraten, welche neben ungefärbten Krystallen auch gefärbte Krystalle bezw. garbenförmige Aggregate lieferten. Bei diesen Versuchen waren in dem als Ergebnis anzusehenden Stadium die gefärbten Scheiben zuweilen noch vorhanden<sup>2)</sup>.

1) Vergl. oben S. 480.

2) Vergl. Theil IV, diese Zeitschr. 24, 388.

#### d. Entwicklung und Eigenschaften der farblosen Scheiben.

Besonderer Versuch zur Feststellung der Formwandlung und des Verschwindens der Scheiben.

##### Versuch 55.

Als mir gleich bei Beginn meiner Versuche über die Krystallisation des Calciumcarbonates vor sechs Jahren die scheibenförmigen Krystalliten entgegneten, erkannte ich wohl, dass die Vollständigkeit meiner Untersuchung verlange, die Natur dieser Scheiben näher zu erforschen. Allein es fehlte mir an einem Ausgangsmaterial, mit welchem ich genügend sicher eine an Scheiben reiche Ausscheidung durch Verdunstung von Calciumbicarbonat hätte herstellen können. Aus der Beobachtung der sich zwar häufig, aber stets unerwartet vorfindenden Scheiben konnte ich zu keiner Vorstellung über deren Wesen gelangen. Da gelangte ich vor ungefähr zwei Jahren zufällig in den Besitz eines zur Untersuchung der Scheiben geeigneten Rohmaterials.

Um der Mühe der sehr umständlichen und bei meinen Versuchen immer wieder erforderlich werdenden Darstellung von chemisch reinem Calciumcarbonat<sup>1)</sup> künftig überhoben zu sein, liess ich dasselbe versuchsweise in einer chemischen Fabrik darstellen. Das mir übersandte Präparat sah rein weiss aus, hatte jedoch im hohen Grade den specifischen Geruch der Droguerien an sich. Das Mikroskop liess erkennen, dass das Präparat aus Kalkspathkrystallen und aus Scheiben bestand. Die ersteren waren bis 0,036 mm gross, und traten an Individuenzahl sehr zurück, überragten jedoch etwas an Masse über die nur einen Durchmesser von höchstens 0,016 mm erreichenden Scheiben. Die chemische Analyse ergab 0,24 % Magnesia. Andere Verunreinigungen wurden nicht aufgefunden. Insbesondere war das Präparat völlig frei von Chloriden und Sulfaten. Eine Probekrystallisation der zuzusätzlichen kohlensauren Lösung dieses Präparates ergab neben Rhomboëdern von Kalkspath sehr zahlreiche farblose scheibenförmige Krystalliten. Somit war das Präparat als reines Calciumcarbonat nicht zu gebrauchen. Desto besser eignete sich dasselbe jedoch zur Darstellung von Scheiben.

Versuch 56. Durch Wasser, in welchem eine grössere Menge des eben beschriebenen Präparates suspendirt worden war, wurde drei Tage lang bei 7° C. ein kräftiger Strom Kohlensäure geleitet. Die hierdurch entstandene Lösung enthielt 1,309 g Calciumcarbonat und 0,286 g Magnesiumcarbonat im Liter. Diese Lösung wurde in Portionen zu je 700 ccm je 400 Mal in einem 2-Liter-Kolben kräftig durchgeschwenkt und dann in

1) Vergl. Theil I, Versuch 3, diese Zeitschr. 21, 444.



grossen Schalen zur Krystallisation gestellt. Wenige Minuten nach dem Einschütten der Lösung in die Schalen begann sich Calciumcarbonat an der Oberfläche der Lösung anzuscheiden und spielte sich die Entwicklung und das Verschwinden der Scheiben in etwa vier Wochen ab. Die Temperatur im Krystallisationszimmer schwankte während dieser Zeit zwischen 5° und 8° C. Am Ende der ersten Woche wurde die zu einer engmaschigen Decke erstarrte Ausscheidung unter der Wasseroberfläche einer der Schalen abgehoben und auf einen Gehalt an Magnesium untersucht. Es liess sich jedoch kein Magnesium nachweisen.

Mit den ersten Rhomboëdern zugleich und von gleicher Grösse, aber an Individuenzahl dieselben zunächst ganz beträchtlich übertreffend, erschienen bei Versuch 55 Krystalliten, welche die Anfangsstadien der Scheiben darstellten. Bald entstanden noch zahlreiche Rhomboëder, bis sich nach ein paar Stunden die Anzahl der Rhomboëder zu jener der Scheiben etwa wie 2 : 5 vertiehl. Von da an kamen an jenen Theilen der Oberfläche der Lösungen, an welchen die Ausscheidung ungestört verlief, Neubildungen von Rhomboëdern und Scheiben kaum noch vor.

In dem Dasein der Schalen liessen sich vier Perioden unterscheiden: drei Perioden des Wachstums und eine Periode der Auflösung.

Die erste Periode der Scheiben wird durch Fig. 2a repräsentirt. Keines dieser Gebilde hatte die Gestalt einer Kugel, sondern, sowie sie jene Grösse erlangten, bei welcher sie mit den besten Linsen eben deutlich gesehen werden konnten, ähnelten sie einem abgeplatteten Rotationsellipsoide, welches an seinem Aequator von einem senkrecht abstehenden scheibenförmigen Rande umgeben wird. Der Uebergang der Oberfläche des Ellipsoides in jene des Randes wurde durch eine Krümmung von minimalem Radius vermittelt. Fig. 2a stellt ein derartiges Gebilde auf einem Pole liegend dar. Die beiden ringförmigen Contouren dieser Ansicht entsprachen in der Natur niemals genau Kreislinien, wenn auch mitunter die Annäherung an Kreislinien beträchtlicher war, wie in der Figur. Besonders die äussere Contour ähnelte in der Regel mehr oder minder einem gleichseitigen Sechseck, jedoch auch diese Form wurde niemals vollkommen erreicht. Fig. 2c zeigt ein derartiges Gebilde auf den Rand gestellt und Fig. 2b in einer Zwischenlage. Die Stellung a möge mit »Flächenansicht«, die Stellung c mit »Profilansicht« bezeichnet werden, ferner in Anschluss an Rose der einem Rotationsellipsoide ähnliche Theil der vorliegenden Krystalliten mit »Kern«<sup>1)</sup>. Der Kern der Scheiben entbehrte dauernd einer sichtbaren inneren Structur, der Rand erschien zuerst ebenfalls ohne solche. Anfangs wuchsen

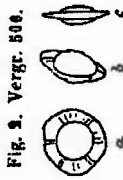


Fig. 2. Vergr. 500.

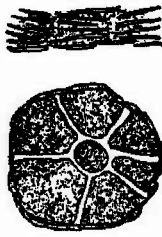
Kern und Rand ungefähr gleichmässig, bis zu einem Durchmesser in der Flächenansicht von 0,04—0,02 mm. Währenddem wurden jedoch auf dem Rande allmählich radial gestellte Linien sichtbar, von denen schliesslich allermeist sechs, aber auch mitunter fünf oder sieben besonders hervortraten. Diese sechs Linien bildeten aber keineswegs Winkel von genau 60° miteinander, sondern vertheilten sich nur mehr oder minder gleichmässig über den Rand. Die Fig. 2 stellt diese bei Versuch 55 zwei Tage dauernde erste Entwicklungsperiode in ihrem Ausgangsstadium dar. Die Rhomboëder hatten inzwischen eine Grösse von im Maximum 0,03 mm erlangt.

Das Wachsthum der Scheiben in der zweiten und in der dritten Periode ihrer Entwicklung erstreckte sich überwiegend oder ausschliesslich auf den Rand, während der Kern im Wesentlichen oder völlig unverändert blieb. Das besondere Wachsthum des Randes begann damit, wie in der Profilsicht Fig. 3b darzustellen versucht worden ist, dass sich derselbe in eine grössere Anzahl blumenblattähnlicher Gebilde zerlegte. Indem die mittleren Lagen dieser letzteren etwas über die beiden seitlichen herausragten, erhielten die Scheiben in der Flächenansicht (Fig. 3a) eine schmale äussere Umsäumung. Nunmehr wurde der Rand breiter, und von der in der vorigen Periode entstandenen Liniirung desselben blieben nur die meist zu sechs vorhandenen, besonders hervortretenden Linien übrig. Dem oberflächlichen Anblicke nach und nicht dem Wesen nach geschildert hatten sich jedoch inzwischen die sechs hervortretenden Linien allmählich zu breiten Bändern umgewandelt und sich durch ein den Kern umgebendes Band verbunden. Diese Umsäumung des Kernes (vgl. Fig. 4a) war ebenso mannigfaltig wie unbestimmt, zwischen kreisrund und regelmässig-sechseckig stehend, ohne jemals das eine oder das andere vollkommen zu erreichen. Jene Sculpturen, welche den Eindruck der eben geschilderten Bänder hervorriefen, bestanden aus entsprechenden Vertiefungen der Scheiben. Diese Vertiefungen waren wegen ihrer geringeren Dicke durch Heiligkeit vor den übrigen Theilen der Scheiben ausgezeichnet, was in Fig. 4a durch leichte Schraffirung der übrigen Theile der Scheiben angedeutet werden soll. Die von je zwei radialen Vertiefungen begrenzten Theile in der Flächenansicht der Scheiben können nichts anderes sein, als die oberste Lage jener blumenblattähnlichen Gebilde, welche die Figg. 3b und 4b von der Seite zeigen. Die Anzahl der Lagen dieser blumenblattähnlichen Gebilde nimmt allmählich zu. Fig. 4b lässt sechs Lagen derselben erkennen. Als Höchstbetrag wurden sechs Lagen gezählt. Die äussere Umsäumung des Randes blieb

Fig. 3. Vergr. 300.



Fig. 4. Vergr. 300.



1) Siehe oben S. 479.