

# ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE.

VON FRIEDRICH RINNE IN LEIPZIG.

Einleitung. Die Wurzeln der Mineralogie erstrecken sich weit hinein in die benachbarten Felder der Chemie, Physik und Mathematik. Ein Zeichen ihres engen Verbandes mit all diesen Wissenschaften ist die häufige Gemeinschaft von Führern der Forschung: Chemiker, Physiker und Mathematiker wie Mitscherlich, Bunsen, Wöhler, van't Hoff und Roozeboom, Huygens, Brewster, Biot, Fresnel, Kundt, F. E. Neumann und Sohncke, um nur einige große Tote zu nennen, haben einen Ehrenplatz auch in der Geschichte der Mineralogie.

Und wie zwischen ihr und den genannten Wissenschaften die Grenzen verfließen, so steht sie in breitem Zusammenhange mit der Geologie; das Feld der Petrographie verbindet die beiden auf das innigste.

Für den Fortschritt unserer Wissenschaft war ihre Verknüpfung mit mancherlei Nachbardisziplinen von günstigstem Einfluß; die Mineralogie hat von ihnen viele frische Impulse empfangen. Auch heute steht sie unter dem Zeichen starker von außen kommender Anregungen, und zwar insbesondere derer, die in so reichem Maße von der physikalischen Chemie ausgehen.

Eine Folge ihrer Vielseitigkeit ist es, daß die Darlegung des Wesens der mineralogischen Wissenschaft beträchtlich von der Auffassung des Verfassers abhängt. Um daher die Tendenz der Betrachtungen, die dem Leser dieses kleinen Werkes dargeboten werden, gleich anfangs klarzulegen, sei bemerkt, daß es mir vor allem daran lag, zu zeigen, nach welchen allgemeinen Gesichtspunkten die mineralogische Forschung sich gegenwärtig gestaltet und mit Hilfe welcher Methoden ihre Erweiterung und Vertiefung sich vollzieht.

Natürlich fußt die Mineralogie von heute auf dem Alten, und in dankbarer Anerkennung soll im Gange der Erörterungen stets der Großtaten einst führender Forscher gedacht werden. Eine weit zurückgreifende zeitlich geordnete Darlegung der Verhältnisse schien mir indes im vorliegenden Fall nicht angebracht, bei dem es sich um den kurzen Überblick über eine Wissenschaft handelt, die im raschen Laufe von nicht viel mehr als hundert Jahren erblüht ist, und bei deren Entwicklung die Teilgebiete innig miteinander verwoben sind.

## Einführende Betrachtungen.

I. Das mineralische Reich und seine Erforschung. Von den Aufgaben der Mineralogie.  
Schalen unseres Erdballs, wie sie in erster Unterscheidung als luftige Atmosphäre, als ozeanische Hydrosphäre sowie als der steinerne Boden der Lithosphäre

sich darstellen, ist letztere die eigentliche Domäne der Mineralogie. Das feste Material des Erdgebäudes also hat der Mineraloge in seinem Wesen zu ergründen.

Doch es stellt sich bald heraus, daß hier keine bestimmten wissenschaftlichen Grenzen innegehalten werden können. Die Mineralogie kann des eifrigen Studiums der Hydrosphäre nicht entraten, die das Medium ist, in dem ein Hauptteil der Minerale sich bildet, und die mit der Lithosphäre durch ständige Wechselwirkung verknüpft ist. Das trifft auch zu für die Atmosphäre und in gewissem Maße für die vierte Zone des Erdballs, für die Biosphäre, das Reich des Organischen, das auf dem festen Untergrunde gedeiht und die Hydrosphäre und Atmosphäre gewissermaßen durchstäubt. Helfen doch mineralisch gewordene Reste dieser Zone, die kalkigen, kieseligen und kohligen Biolithen, in gewaltiger Beteiligung am Ganzen den steinernen Leib der Erde aufbauen.

Natürlich ist es nicht nur die frei vorliegende Außenzone der Lithosphäre, die als mineralisches Material in Betracht kommt; Bergbau und Bohrungen liefern Proben aus größerem Abstände von der Erdoberfläche, und Schlußfolgerungen führen den mineralogischen Gedankengang zu Betrachtungen über die Art der Tiefenmaterialien, die ja die Hauptmasse unseres Sternes bilden. Hochwillkommen an sich und als Vergleichsgegenstände mit den Erdstoffen sind schließlich die außerirdischen Mineralien, die als Meteoriten sich mit der Erde vereinten.

So ist denn in der Tat das Forschungsgebiet der Mineralogie ein außerordentlich großes: ihren Anhängern gilt es, das mineralische Wesen der ganzen festen Erdkruste für sich und in seiner Beziehung zur Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und zum Erdinneren zu ergründen.

Die unendliche Fülle von Arbeit, die solch eine Aufgabe mit sich bringt, läßt sich am ehesten nach den Eigenschaften des Materials gliedern in Studien mathematisch-geometrischer Art, die Bezug nehmen auf die morphologischen Verhältnisse, weiter in solche wesentlich physikalischer und in die chemischer Natur. Dazu tritt die Erforschung der Vergesellschaftung der Mineralien zu größeren Verbänden, zu Lagerstätten und Gesteinen. Das gibt zusammen eine Fülle wertvoller Daten. Ihr Hauptinteresse erhalten sie aber erst durch Verfolgung des Gedankens, daß nichts besser hilft, das Wesen eines Dinges zu erkennen, als die Erkundung seiner Entstehungsgeschichte. Aus der Einengung, wie sie eine rein beschreibende Naturwissenschaft mit sich bringen würde, haben die Jünger der Mineralogie immer gern hinausgestrebt in dem Bemühen, durch Betrachtungen über die Genesis der mineralischen Stoffe die Auffassungen zu weiten. In dem Sinne wird die heutige mineralogische Wissenschaft sehr wesentlich durch die Anwendung der physikalischen Chemie gefördert; sie hat mit erfreulicher Rücksichtslosigkeit manche verschwommenen falschen Vorstellungen verjagt, die früher gerade bei Erwägungen über die Bildung der Mineralien unterliefen, und hat exakte Begriffe über die Entstehungsbedingungen der Stoffe an ihre Stelle gesetzt.

Mehr in den Hintergrund getreten sind in neuerer Zeit Erörterungen über die Prinzipien der Klassifikation. Das ist wohlverständlich im Hinblick

auf die bislang verhältnismäßig geringe Bedeutung der Systematik für die Erkenntnis des Wesens der Mineralien. Es fehlt ja hier das in der Zoologie und in der Botanik fundamental wichtige Moment der Verknüpfung der Objekte durch entwicklungsgeschichtliche Beziehungen. In der Hinsicht ist das Mineralreich starr konservativ. Der erste auf der Erde entstandene Feldspat war in seinem allgemeinen Wesen gleich dem heutigen und gleich dem, der in fernster Zukunft sich bilden mag. Um so wichtiger und voll Interesse sind die Untersuchungen über die Gesetze des Zusammenvorkommens insbesondere auf dem Felde der zur Petrographie überleitenden Teile der Mineralogie.

Schließlich ist auf den sehr erfreulichen Umstand im Charakter unserer Wissenschaft hinzuweisen, daß vom Beginne der Forschungen im Reiche des Kristallinen an, seit Huygens und Haüy bis heute, gewissermaßen eine Philosophie der Kristallographie ihre eifrigen Bekenner gefunden hat, die es in immer neuem Bemühen versucht haben, durch Erwägungen über den molekularen Aufbau der Kristalle das Wesen der regelmäßig gefügten anorganischen Stoffe zu erklären. Ganz kürzlich ist dies Feld der Forschung auch dem Experiment zugänglich geworden.

II. Das Wesen kristalliner Materie. Beim Studium der Mineralien zeigt sich ein Dualismus ihrer allgemeinen Art; er wird durch die Namen kristalliner und amorpher Zustand herausgehoben. Für den einen sei der Quarz, für den anderen der Opal als Beispiel hingestellt. Wir stehen somit der Aufgabe gegenüber, das Wesen dieses Gegensatzes zu erhellen.

In Figur 1 tritt dem Beschauer ein Quarz als Bergkristall entgegen, als Einzelwesen von der übrigen Welt abgeschlossen, umkleidet von regelmäßig-flächig-kantig-eckiger, nach außen konvexer Gestalt und durch sie gekennzeichnet.

So charakteristisch diese äußere Form für das kristalline Material Quarz erscheint, so begreift sie doch nicht das ganze Wesen des Gebildes. Der Ausdruck großer Regelmäßigkeit, wie er sich in der Kristallform offenbart, mag fehlen und doch hört das Material nicht auf kristalliner Art zu sein; der kristalline Zustand kann sich durch Kristallgestalt ausdrücken, er braucht es aber nicht. Würde man z. B. den Bergkristall in kleine unregelmäßige Stücke zerstampfen, so bliebe doch jedes Teilchen kristallin. Häufig genug entbehren ja auch natürliche kristalline Stoffe des schönen Flächenschmuckes, so der Quarz und der Feldspat im Granit; kaum angedeutet ist er beim Glimmer dieses Gesteins, dem häufigsten dritten Stoffe im granitischen Mineralaggregate, und doch hat man es bei allen dreien mit kristalliner Materie zu tun. Andererseits hätte ein in Bergkristallform geschliffenes Stück Glas oder Opal durchaus nicht die Natur eines Kristalls, so wenig wie die bekannten regelmäßigen Basaltsäulen, entgegen der Annahme des Freiburger Mineralogen G. A. Werner, Kristalle sind.

Da fragt es sich nun, was das Wesen kristalliner Materie sei. Am ehesten wohl läßt es sich in folgenden kurzen Sätzen beschreiben: der kristalline

Zweifaches  
Wesen der  
Mineralien.



Fig. 1.  
Quarzkristall.

Definition des  
Kristallinen.

Stoff ist homogen und besitzt gesetzmäßig mit der Richtung wechselnde Eigenschaften.

Das erste dieser Kennzeichen eines einfachen Kristalls drückt sich darin aus, daß in ihm keine Stelle vor anderen ausgezeichnet ist. Es liegen also im Kristallindividuum ganz andere Verhältnisse vor wie etwa im Pflanzen- oder Tierkörper, die sich in eine Mannigfaltigkeit von Organen aufteilen und deren feinsten Aufbau aus Zellen mit Kern, Plasma und Zellhaut den geraden Gegensatz zur ganz gleichmäßigen Art der Kristalle ausmacht. In diesen trifft man, auf parallelen, gleichgerichteten Linien wandernd, keine Änderung des chemischen und physikalischen Verhaltens, wenigstens soweit die zur Verfügung stehenden Untersuchungsmittel es erkennen lassen. Im allgemeinen verschieden aber sind die Eigenschaften kristalliner Materie auf richtungsungleichen Graden. Das sagt bereits die etwaige kristallographische Form. In regelmäßiger Anordnung treten Flächen, Ecken und Kanten an ihr auf. Radien einer Kugel, die konzentrisch um den Bergkristall gezogen sei, treffen die Kristalloberfläche nicht in überall gleichen, sondern in verschiedenartigen Punkten, wobei aber eine bestimmte Gesetzmäßigkeit sich alsbald ergibt. So bestehen sechs Kugelstrahlen, die im Winkelabstand von  $60^\circ$  senkrecht auf die vertikalen Flächen  $\phi$  des Bergkristalls der Fig. 1 stoßen und zwei Linienbüschel die sich aus je sechs regelmäßig gruppierten Loten auf den verbreitert gedachten Flächen  $\nu$  am Kopfe und Fuße des Kristalles zusammensetzen. In gesetzmäßiger, sprungweise mit der Richtung wechselnder Art ist also der Bergkristall durch Flächen ornamentiert.

Wechsel der  
Formverhält-  
nisse mit der  
Richtung.

Wechsel der  
physikalischen  
Verhältnisse mit  
der Richtung.

Ganz entsprechend tritt in der Spaltbarkeit eine nach bestimmten Regeln diskontinuierlich geordnete Eigenschaft bei vielen Kristallen heraus. Diese sehr merkwürdige Tatsache, daß es in Kristallgebäuden ganz bestimmte Ebenen geben kann, parallel denen sich eine Blättchenzerteilung vollziehen läßt, ist zwar nicht am Bergkristall, aber an vielen anderen kristallinen Stoffen leicht zu erläutern, so am Steinsalz, das man nach den drei Ebenen des Würfels, am Flußspat, den man nach den vier Flächenpaaren des Oktaeders spalten kann. Es gibt demnach z. B. beim Steinsalz drei gesetzmäßig, nämlich senkrecht zu den Würfelflächen orientierte Richtungen, in denen der Zusammenhalt der Teile ein Minimum besitzt; beim Flußspat deren vier. Von besonderem Interesse ist der sprungweise regelmäßige Wechsel der Kohäsionsverhältnisse beim Glimmer. Mit allergrößter Leichtigkeit läßt sich ein Blättchen des Minerals bekanntermaßen nach seiner Ebene auseinanderteilen, während Versuche, es nach Flächen schräg zu dieser Ebene zu zerspalten, negativ verlaufen. Es gelingt aber, noch andere Lösungen des Zusammenhaltens im Glimmerkristall durch die sogenannte Körnerprobe zu vollziehen. Beim kurzen, kräftigen Einschlagen einer Nadel in die Spaltfläche des Minerals bildet sich eine sechsstrahlige „Schlagfigur“, die, an wechselnder Stelle hergestellt, stets gleiche Richtung der Arme zeigt. Auf schönste tritt durch diesen Versuch heraus, daß und wie die Kohäsionsverhältnisse der in Rede stehenden Materie mit der Richtung gesetzmäßig wechseln.

Ein Rhythmus der Eigenschaften läßt sich auch hinsichtlich der Härte feststellen, die hier als Widerstand gegen Verletzungen angenommen sei. Den Bearbeitern vom Diamant ist es wohlbekannt, daß sich an dem Edelstein Würfelflächen durch Schleifen schwerer herstellen lassen als Facetten nach dem Oktaeder. Insbesondere drastisch zeigen sich mit der Richtung wechselnde Verhältnisse der Ritzbarkeit beim Disthen. Auf seiner länglichen Hauptfläche machen sich in der Hinsicht ungemein starke Gegensätze bemerkbar, derart, daß beim Ritzversuch eine parallel zur Längsrichtung des Disthens geführte stählerne Nadel kräftig eindringt, sich ihm also überlegen zeigt, daß hingegen beim Zug des Stahles quer zur Hauptrichtung ein Ritzerfolg sich nicht erzielen läßt.

Eine Anschauung der regelmäßig mit der Richtung wechselnden Eigenschaften von Kristallen kann in oft überraschender Weise mittels optischer Erscheinungen gegeben werden. Es sei zur Kennzeichnung dafür auf einen leicht anzustellenden Versuch am Epidot hingewiesen, aus dessen Kristallen sich durch Spaltung nach ihrer Längsrichtung Stäbchen herstellen lassen, die von zwei Paar parallelen Flächen begrenzt sind. Beim Gang des Tageslichtes durch das eine Flächenpaar erkennt man einen bräunlichen Farbenton, während der Durchblick durch das zweite Paar ganz anders gemischtes, nämlich grünliches Licht liefert.

Ebensoleicht läßt sich eine Verschiedenheit thermischer Eigenschaften mit der Richtung an vielen Kristallen erkennen. Recht geeignet zur Erläuterung sind dafür Spaltblättchen von Gips, die mit einer zarten Wachsschicht überzogen sind. Führt man einen Draht durch ein ihm eng angepaßtes Loch der Gipsplatte und läßt durch ihn Wärme zuströmen, so zeigt sich ihre Fortleitung im Kristall durch Schmelzen des auf seiner Oberfläche sitzenden Wachses an. Unverkennbar ist der Schmelzhof nicht kreisförmig (was gleich schnelle Fortleitung der Wärme in der Ebene der Gipsspaltfläche bedeuten würde), sondern elliptisch. Die Längsachse der Schmelzfigur entspricht der Richtung größter, die kleine Achse derjenigen kleinster Fortleitungsgeschwindigkeit der Wärme. Bei Versuchen an verschiedenen Stellen der Platte erweist sich die Längs- und Querrichtung der Schmelzhöfe parallel.

Weiter noch möge zur Erläuterung des regelmäßigen Wechsels von physikalischen Eigenschaften der Kristalle die Ungleichmäßigkeit der Wärmeausdehnung angeführt werden, die sich bei bestimmten Kristallgruppen durch feine Messungen beobachten läßt. Eine aus dem Quarz der Fig. 1 gedrehte Kugel wandelt sich beim Erwärmen um in ein Rotationsellipsoid mit Ausmaßen, die der Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur Vertikalrichtung des Kristalls der Fig. 1 von  $\alpha = 0,00000781$  und  $\alpha' = 0,00001419$  entsprechen. Eine Kalkspatkugel mit  $\alpha = 0,00002621$  und  $\alpha' = -0,00000540$  andererseits würde beim Erwärmen durch Ausdehnung in Richtung der Vertikalachse des Kristalls und durch gleichzeitiges Zusammenziehen in allen Richtungen senkrecht dazu ein verlängertes Rotationsellipsoid geben, eine Epidotkugel ein dreiachsiges Ellipsoid.

Wechsel der  
chemischen und  
der Wachstums-  
sowie Auf-  
lösungsverhält-  
nisse mit der  
Richtung.

Selbst in chemischer Hinsicht läßt sich ein gesetzmäßiger Wechsel der Eigenschaften kristalliner Materie mit der Richtung nicht verkennen. So kann man beim Kalkspat eine ungleiche Intensität der chemischen Umsetzung  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  durch die verschiedene Menge von Kohlendioxyd nachweisen, die sich unter gleichen Umständen auf den Flächen des Minerals entwickelt. Die Angreifbarkeit des Kalkspates durch Salzsäure wechselt also mit der Richtung. Ein gleiches zeigt der Quarz. Nach O. Mügge ist die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Flußsäure bei diesem Mineral auf Platten, die horizontal aus einem Kristall der Fig. 1 herausgeschnitten sind, 150mal größer als auf solchen parallel einer Säulenfläche. Die Lösungsgeschwindigkeit von Gips in Wasser wechselt nach St. Tolloczko auf drei untersuchten Flächen im Verhältnis von 1 : 1,76 : 1,88. R. Schenk fand an Alaunkristallen, daß die Ebenen des Oktaeders, Würfels und Rhombendodekaeders bei 35° Wasser im Verhältnis 1 : 1,27 : 1,60, also in recht verschiedenem Maße, abgeben. Säuren lassen nach F. Cornu die Säulenflächen von Apophyllit noch unangegriffen wenn auf den Pyramiden und der Basis des Minerals bereits starke Zerstörung unter Ausscheidung von Kieselgallerte stattgefunden hat.

Mit dieser Richtungsverschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit hängt es zusammen, daß eine Kalkspatkugel in Salzsäure und eine Quarzkugel in Flußsäure sich nicht etwa konform verkleinern, daß sich vielmehr aus ihnen ziemlich regelmäßig mit Flächen und Kanten versehene Körper herausbilden. Entsprechend bleibt eine in angesäuertes Wasser gelegte kreisrunde Gipsscheibe beim Auflösen nicht kreisförmig, sie formt sich vielmehr zu einem rundlich-viereckigen Präparat um.

Ebensowenig behält ein Kristallsphäroid, das in ein Wachstumsmittel gelegt wird, etwa eine in übersättigte Alaunlösung gelegte Alaunkugel, seine Form; es wächst nicht durch konzentrischen gleichmäßigen Absatz zu einer größeren Kugel, sondern in regelmäßiger Art mit der Richtung sprungweise wechselnd zu einem Kristall mit ebenen Flächen und zwar zu einem Oktaeder aus, wie A. Rauber zeigte.

Deutlichst läßt sich in allen angeführten Fällen erkennen, daß die physikalischen und die chemischen Eigenschaften kristalliner Materie, soweit es die zur Verfügung stehenden Untersuchungsarten festzustellen gestatten, auf allen parallel gerichteten Graden gleich sind, daß sie aber in davon abweichenden Richtungen andere sein können.

Heteropolarität.

Es vermag sich aber auch ein ganz besonderer Fall des Wechsels der Eigenschaften mit der Richtung zu verwirklichen, und zwar sowohl geometrisch und physikalisch als auch chemisch, der nämlich, daß Richtung und Gegenrichtung im Qualitätswechsel sich ausdrücken. Gestaltlich offenbart sich das im Mangel von parallelen gleichberechtigten Gegenflächen zu Kristallflächen, was bezüglich aller Ebenen z. B. beim Tetraeder zu erkennen ist. Physikalische Analoga dieser Heteropolarität bekunden sich gelegentlich leicht hinsichtlich der bei manchen Kristallen sehr ausgeprägten Pyroelektrizität; sie zeigt sich z. B. am Turmalin, der bei Veränderung seiner Temperatur an den Enden der säulig

gestalteten Kristalle entgegengesetzt elektrisch wird. Beim Skolezit kann man entsprechende pyroelektrische Umstände nachweisen und dazu in chemischer Hinsicht ganz leicht erkennen, daß die Angriffsweise von Säuren auf bestimmten Flächen und ihren parallelen Gegenflächen verschieden ist. Es zeigt sich nämlich an einer geätzten Skolezitspaltplatte, daß ihre eine Seite mikroskopisch regelmäßige Auflösungserscheinungen (sog. Ätzfiguren) aufweist, die von denen auf der parallelen Gegenfläche völlig verschieden sind, ein Zeichen der Heteropolarität in den beiden Richtungen senkrecht zur Untersuchungsfläche: Verschiedenheiten wie, bildlich, bergauf und bergab, mit dem Wind und gegen den Wind.

Wenn es sich hiernach im Überblick des Erörterten klar heraushebt, daß die kristalline Materie mit der Richtung gesetzmäßig wechselnde Eigenschaften besitzt, so sei zur richtigen Kennzeichnung der Umstände nicht verfehlt zu bemerken, daß in der Hinsicht natürlich nicht alle Eigenschaften in Betracht kommen. Selbstverständlich fallen hier die aus, welche ihrer Natur nach keine Richtungsverschiedenheiten zeigen, wie die „skalaren“ Umstände des spezifischen Gewichts und der Temperatur, deren vollständiges Kennzeichen lediglich in einem Zahlenwert liegt, im Gegensatz zu den „vektoriellen“ Eigenschaften, die sich durch Zahlenwerte und einseitige Richtung bekunden. Auch möchte schon hier vermerkt werden, daß die Kristallwelt sich nach ihren vektoriellen Qualitäten in Gruppen teilen läßt, bei denen immer nur bestimmte Eigenschaften Richtungsverschiedenheiten zeigen. Über die Gesetze in dieser Hinsicht wird später die Rede sein. Bereits liegt aber dem Leser die wichtige Erfahrungstatsache klar vor, daß die Wachstums- und die Lösungsformen sowie die Spaltgestalt, also daß die geometrischen Verhältnisse der Kristalle stets die Richtungsverschiedenheiten aufweisen, insofern ja bestimmte ebene Flächen die Kristall- und die Spaltform sprungweise umschließen. Dieser Umstand der Kristalle, in ihrer äußeren Form und ihren Kohäsionsverhältnissen diskontinuierlich zu wechseln, erscheint besonders charakteristisch. Über die Besonderheiten der flüssigen Kristalle in der Hinsicht soll weiterhin berichtet werden.

Schließlich mag betont werden, daß das Kennzeichen kristalliner Materie, auf parallelen und gleichgerichteten Graden gleiche, auf davon abweichenden andere Eigenschaften zu besitzen, in seiner Bedeutung nicht verringert wird durch den Umstand, daß gelegentlich Kristalle sich zufolge von ursprünglichen oder nachträglichen Krümmungen dieser Forderung nicht fügen. Dann handelt es sich lediglich um Abnormitäten, die unter dem Einfluß eines Zwanges entstanden sind, um Fälle, welche die Richtigkeit und Wichtigkeit der auf das Normale bezogenen Definition nicht schwerwiegend genug beeinträchtigen, daß sie aufgegeben werden müßte. Auch ist selbstverständlich, daß Homogenität kristalliner Materie nur besteht, wenn sie in allen ihren Teilen gleichmäßige Temperatur besitzt und rundum unter gleichmäßigem Drucke steht.

III. Sinnbilder des Kristallinen. Die Betrachtung der regelmäßigen äußeren Erscheinung der Kristalle führte zur Vorstellung ihres Aufbaues aus

Beschränkung  
des Eigenschafts-  
wechsels.

Abnorme Ver-  
hältnisse.

kleinsten gesetzmäßig angeordneten Teilen. Schon Chr. Huygens (1629—1695) konstruierte sich im Verfolg dieses Gedankens aus Haufen von Sphäroiden Strukturbilder des Kalkspates, vor allem aber haben sich Haüy, Frankenheim, Bravais, Sohncke, Groth, Schönflies, Barlow, Sommerfeldt, Fedorow, Beckenkamp mit Erfolg bemüht, das Gefüge der Kristalle sinnbildlich darzustellen. Ihr Ziel war nicht nur, durch Schemata die geometrischen Verhältnisse zu symbolisieren, sondern die erdachte Tektonik des Molekelhaufens zur Grundlage von Schlußfolgerungen zu machen, möglichst bezüglich aller Eigenschaften der Kristalle: ein hohes, noch fernes Ziel.

Theorie von  
Haüy.

René Just Haüy (1743—1822) erkannte bei der Mannigfaltigkeit der Gestalten, die dasselbe Mineral aufweisen kann, und bei der Konstanz, die ihm bezüglich der Spaltgestalt innewohnt, in dieser einen deutlichen Hinweis auf die Architektur der Kristalle. Seine ersten Beobachtungen in der Hinsicht be-

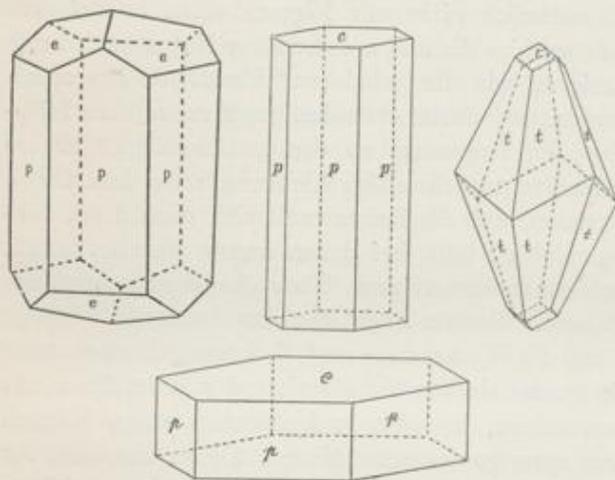


Fig. 2. Wechselnde Kristalltracht des Kalkspats.

trafen, wie die Huygens, den Kalkspat, der, ein Proteus im Mineralreich, in außerordentlichem Wechsel der Gestalt erscheint, bald als regelmäßige sechsseitige Tafel mit zu ihr senkrechten Randflächen, bald als Säule mit gerader Querabstumpfung, bald als Rhomboeder, bald in noch anderen verwickelteren Formen, und der dennoch, gewissermaßen durch anatomische Zerlegung, nämlich mittels der Spaltung, in lauter

Rhomboeder bestimmter Abmessung zerteilt werden kann. Diese bei äußerster Zergliederung aus jeder Form des Kalkspates immer wieder sich ergebende Spaltform des Minerals sah Haüy als dessen Kerngestalt, als „molécule intégrante“, an.

Bei anderen Stoffen führte ihn die Spaltung auf den Würfel als Kern, bei wieder anderen auf ein Parallelepipedon mit ungleichen Seiten usw. Die ganze Mannigfaltigkeit dieser Kerngestalten ließ sich auf drei Typen, nämlich Tetraeder, dreiseitiges Prisma und Parallelepipeda zurückführen. Es kam nun darauf an, aus diesen integrierenden Gestalten die Fülle der gesetzmäßigen Kristallformen zu entwickeln. Dem scharfsinnigen Gelehrten gelang dies in höchst anschaulicher Weise durch treppenförmige Auflagerung von Kerngestaltsschichten auf einen Ausgangskern, wie es die nach Haüy's Original hergestellte Figur 3 versinnbildlicht. Durch solche „Dekreszenz“ konnte Haüy sich aus dem Würfel das Rhombendodekaeder ableiten, ein Skalenoeder aus Rhomboedern aufbauen und dergleichen mehr. Natürlich ist

diese Schichtung der Kristalle äußerst zart submikroskopisch fein zu denken, so daß selbst für unseren instrumentell auf das Äußerste verschärften Gesichtssinn die Treppenform der Kristallflächen verschwindet.

Mit gutem Grunde wird diese Haüysche Vorstellung, in welcher die später zu besprechenden Grundgesetze der Kristallographie bereits eingeschlossen sind, noch jetzt als ein ausgezeichnetes erstes Sinnbild des Kristallbaues geschätzt, und in vollem Recht umgibt den Namen des Abbé Haüy der Ruhm des Begründers der geometrischen Kristallographie. Zwar läßt sich nicht verkennen, daß die Hypothese der Kerngestalten ihre physikalische Grundlage bei nicht spaltenden Kristallen verliert, auch konnte die neuere Auffassung der Materie den Gedanken einer lücken-

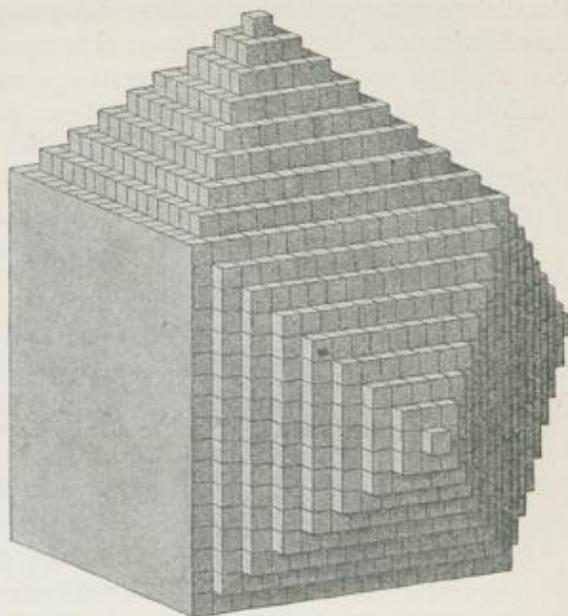


Fig. 3. Beispiel einer Haüyschen Dekreszenz.

losen Raumerfüllung, wie er sich in den Haüyschen Vorstellungen verkörpert, überhaupt nicht zu Recht bestehen lassen. Schon die Zusammendrückbarkeit der festen Körper spricht dagegen. So nahm und nimmt man denn, wie bei Flüssigkeiten und Gasen, auch für die festen Stoffe schwebende Moleküle an. Bei Kristallen halten sie sich in regelmäßiger Ordnung. Die Raumgitter A. Bravais' (1811—1863) werden dem gerecht. Fig. 4 stellt ein Beispiel dar. Die Punkte des Sinnbildes kann man sich als die Zentren der Bewegung kleinster Teile denken; sie liegen einander so außerordentlich nahe, daß kein Mikroskop zuläng, die inhomogene Bauweise aufzudecken, die nach dieser Vorstellung doch insofern vorhanden ist, als Teilchen mit Zwischenräumen wechseln; im physikalischen Verhalten werden an ungestörten Kristallen weder qualitative noch quantitative Verschiedenheiten in derselben Richtung gefunden.

Charakteristisch ist, daß in jedem Punkte des endlos aufgefaßten Kristallraumgitters die Verteilung der Nachbarpunkte gleich ist. Beim Fortschreiten auf einer geraden Linie (Netzlinie) wiederholen sich die angetroffenen Partikel in gleicher Periode und zwar nicht nur wenn man benachbarte Teilchen verknüpft, sondern auf beliebigen Verbindungsstrecken. Entsprechendes gilt für die Ebenen (Netzebenen), welche man durch je drei nicht auf einer Geraden

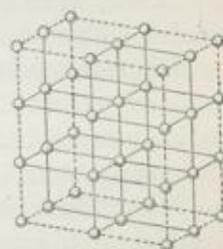


Fig. 4. Beispiel eines Bravais'schen Raumgitters.

Theorie von Bravais.

befindliche Punkte legt, und vervollständigt man solch ein Dreieck durch Verknüpfung eines der drei Punkte mit dem geeigneten vierten zu einem Parallelogramm, so erscheint die endlos gedachte Fläche der vier Punkte durch Parallelogramme gebildet, die unter sich und mit den aller parallelen Ebenen übereinstimmen. Schließlich lassen sich die Raumgitter durch Verknüpfung von Punkten auch in beliebige Parallelepipeda zerlegen, die in dem ganzen durch das Raumgitter dargestellten Körper gleich sind.

Derartige Vorstellungen kann man ersichtlich an die Sinnbilder Haüy's leicht anknüpfen; es ist nur nötig, an Stelle der lückenlos aneinander gefügten Haüy'schen Kerne deren Schwerpunkte zu setzen. Bereits L. A. Seeber (1824) und G. Delafosse (1843) wiesen auf solche Ummodelungen der Haüy'schen Symbole der Kristallstruktur hin.

Recht interessant ist es nun, Beziehungen ausfindig zu machen zwischen dem Wesen dieser Raumgitter und der Umgrenzung der Kristalle durch ebene Flächen. Man wird ohne weiteres annehmen dürfen, daß die Kristallflächen Netzebenen entsprechen und zwar wird wohl jede beliebige Netzebene als Kristallumgrenzung erscheinen können; es ist aber auch recht einleuchtend, daß im allgemeinen die Ebenen größter Netzdichte in der Hinsicht bevorzugt, also als Kristallflächen besonders häufig sein werden.

Die nähere Überlegung zeigt allerdings, daß die Verhältnisse doch wohl nicht so einfach liegen können. Das erhellt schon aus dem Wechsel der Kristallform je nach den Kristallisationsumständen des Stoffes. Kochsalz sondert sich aus seiner reinen wäßrigen Lösung in Würfeln ab, aus stark mit Harnstoff versetzter Lauge in Oktaedern. Das Gewand der Kristalle ist also beim Chlornatrium nicht konstant, obwohl die Ebenen größter Netzdichte sich mit den Lösungen doch wohl nicht verändert haben. Man müßte also zur Wahrung der erwähnten Vorstellung schon den Spielraum setzen, daß eine von den Formen sich bildet, deren Netzdichte recht groß ist; beim kubischen Raumgitter z. B. Würfel, Oktaeder oder Rhombendodekaeder.

Ein Heranziehen der beim Lösungsvorgange entstehenden Körper in die Betrachtung macht die Sachlage noch schwieriger. So findet man beim Steinsalz als Hauptwachstumsformen den Würfel und das Oktaeder, als Lösungskörper aber ganz andere Gestalten, nämlich Pyramidenwürfel und Ikositetraeder.

Mit größerer Sicherheit läßt sich ein Zusammenfallen der durch bedeutendste Netzdichte ausgezeichneten Ebenen des Bravais'schen Raumgitters mit den sich immer gleich bleibenden Spaltflächen im Kristall verteidigen; sie sind offenbar Ebenen senkrecht zu denen der Zusammenhalt der kleinsten Teile ein Minimum besitzt. In der Hinsicht ist es interessant zu sehen, daß die Flächen größter Netzdichte am weitesten von allen Parallelebenen eines Raumgitters voneinander abstehen; Netzdichte und der Abstand der Parallelebenen sind umgekehrt proportional.

Was nun die Arten der Raumgitter anlangt, so konnte A. Bravais auf Grund mathematischer Überlegungen zeigen, daß deren 14 möglich sind, die sieben Grade der Symmetrie besitzen. Diese Stufen kennzeichnen die sogenannten

Systeme der Kristallwelt: das triklone, monokline, orthotrimetrische, trigonale, tetragonale, hexagonale und isometrische, von denen später genauer die Rede sein wird. Hier ist es von Wichtigkeit zu vermerken, daß damit aber noch nicht die Mannigfaltigkeit der geometrischen Symmetrie der Kristalle erschöpft wird; denn im ganzen hat man es in der Hinsicht nicht mit sieben, sondern mit weit mehr, nämlich 32 Kristallklassen zu tun.

So war es also, um die Gesamtheit der Kristallwelt symbolisieren zu können, strukturtheoretisch nötig, die Auffassung zu weiten. Bravais versuchte dem gerecht zu werden, indem er den zum Raumgitter stets parallel angeordneten Molekeln eine gewisse Form, also eine bestimmte Symmetrie zuschrieb. Bei sieben Abteilungen würde nach ihm die Symmetrie der Molekel gleich der der ganzen Raumgitterform sein; die übrigen 25 Gruppen wären durch die nämlichen Raumgitterarten darzustellen, in denen aber Molekel mit einer Symmetrie niederer Art zu denken wären, als sie die ersten sieben Kristallklassen besitzen. Die höhere Symmetrie in der Anordnung der Raumgitterpunkte käme dann in der des Ganzen nicht mehr zur Geltung, diese würde vielmehr auf die der Molekeln heruntergedrückt.

J. Beckenkamp, der viele genaue Untersuchungen und scharfsinnige Erörterungen über den Bau von Kristallen anstellte, meint gleichfalls, daß die Schwerpunkte der Kristallmoleküle in der Symmetriestellung der sieben Bravais'schen Gruppen angeordnet sind. Die Moleküle selbst besitzen nach ihm einen tiefen Symmetriegrad; sie können sich aber zwillingsmäßig vereinigen und im Rahmen einer Hauptgruppe verschiedene Symmetrien zuwege bringen.

Es ist nicht zu verkennen, daß die Bravaissche und ihr verwandte Auffassungen, wonach ein Kristall, mit V. Goldschmidt zu sprechen, ein festes System gleicher gleichgerichteter Partikel ist, den großen Vorteil der Einfachheit besitzen. Die Annahme von sieben Hauptgruppen und von diesen jeweils abzuleitenden niedriger symmetrischen Abteilungen ist gewiß nach dem Sinne vieler Kristallographen. Manche aber empfanden den Parallelismus der Molekel, den die Bravaisschen Vorstellungen vom Raumgitter im Kristallgebäude voraussetzen, als einen im allgemeinen unnötigen Zwang und hielten ihn insbesondere für unvereinbar mit einer recht wichtigen physikalischen Eigenschaft gewisser Kristalle, der Zirkularpolarisation. Es handelt sich dabei um die Drehung der Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes, welches die betreffenden kristallinen Medien durchdringt, um einen Vorgang, den man am ehesten durch spiralige, also nicht parallele Anordnung der Moleküle zu erklären meint.

So hat denn L. Sohncke (1842—1897) vom ganz allgemeinen Standpunkte aus, nur unter der Voraussetzung des Chr. Wienerschen Prinzips, daß jedes Teilchen von den übrigen gleich umgeben sei, alle Strukturformen aufgesucht, bei denen die Symmetrie nur von der Anordnung der Moleküle abhängt, nicht von ihrer Form. Das Ergebnis waren 65 regelmäßige Punktsysteme, die sich im allgemeinen als ineinander gestellte Raumgitter kennzeichnen.

Theorie von  
Sohncke und  
Groth.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch diese Annahme gesetzmäßiger Ineinandergruppierung auch schraubenförmige Anordnungen zuwege gebracht werden können, bei denen sich weiterhin der bekannte Unterschied der Links- und Rechtsdrehung durch linken oder rechten Wendeltreppenaufbau leicht versinnbildlichen läßt. Andererseits erwiesen sich diese 65 Punktsysteme immer noch nicht ausreichend zur Erklärung sämtlicher 32 Kristallgruppen, so daß eine Erweiterung der ersten Sohnckeschen Ableitung nötig war. Das erwünschte Ziel wurde erreicht durch die Annahme von ineinandergestellten Punktsystemen aus Teilchen, die in den verschiedenen Punktsystemen nicht kongruent, sondern nur spiegelbildlich gleich oder chemisch verschieden sind. Von P. v. Groth, der an der Entwicklung der Sohnckeschen Ideen reichen Anteil hat, sind diese Gedanken weiter gesponnen. Die Atome selbst wurden als Erbauer ineinandergestellter regelmäßiger Punktsysteme angenommen. Bei Elementen würde es sich also nur um ein Punktsystem handeln; bei Verbindungen wären es so viele als Elemente das chemische Molekül aufbauen.

Experimentelle  
Untersuchungen  
über Kristall-  
strukturen.

Beim Überblick all dieser mannigfachen Vorstellungen von der Struktur kristalliner Materie drängt sich natürlich der Wunsch auf, die Natur selber durch das Experiment zu befragen und zu versuchen, von ihr Bescheid darüber zu erhalten, ob das angenommene feine Maschengefüge der Kristalle in Wirklichkeit besteht. Eine solche Anfrage wurde mit in der Tat glücklichem Erfolge durch Experimente von M. Laue, W. Friedrich und P. Knipping gestellt, die den Durchgang der so außerordentlich kleinwelligen also molekularen Verhältnissen angepaßten Röntgenstrahlen durch Kristallplatten verfolgten. Die erst kürzlich veröffentlichten Ergebnisse ihrer Versuche erscheinen von fundamentaler Bedeutung. Es zeigten sich auf photographischen Platten, die von Röntgenstrahlen nach dem Durchgange durch Kupfervitriol, Zinkblende und andere kristalline Stoffe getroffen waren, ausgezeichnet regelmäßige, mit der Richtung, in welcher das Licht die Kristalle durchsetzte, wechselnde Beugungsbilder;

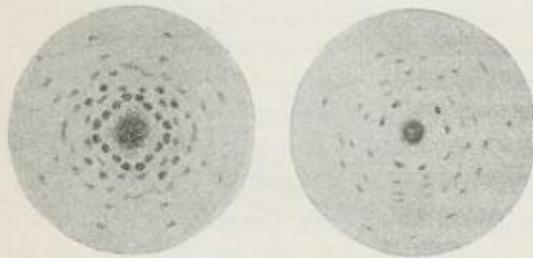


Fig. 5.

Beugungsbilder von Röntgenstrahlen, die Zinkblendeplatten durchsetzten. (Nach Friedrich und Knipping.)

Fig. 5 gibt einige davon wieder. Man wird dies Ergebnis als einen neuen und recht sinnfälligen Beweis dafür ansehen können, daß die Moleküle bestehen und nicht bloße Produkte naturwissenschaftlich-philosophischer Phantasie sind. In kristallographischer Hinsicht ist höchst bedeutsam, daß die Symmetrie der Zinkblendebeugungsbilder der des betreffenden Bravais'schen Raum-

gitters entspricht; die niedere Symmetrie seiner hemiedrischen Klasse innerhalb der isometrischen Hauptgruppe kommt bei dem Mineral nicht zur Geltung, wohl ein Fingerzeig dafür, daß Auffassungen, wie sie Bravais und Beckenkamp entwickelt haben, am ehesten der Wirklichkeit angepaßt sind.

Welche Kräfte den Mikrokosmos der kristallinen Körper bedingen, die also verhindern, daß die kleinsten Teile wirt durcheinander laufen, vielmehr sie Ursache der Kristallstruktur. in Bewegungen um bestimmte regelmäßig angeordnete Zentren bannen, das harrt als großes Rätsel noch der Beantwortung. Recht interessant ist in der Hinsicht die Ansicht Beckenkamps, der von den Atomen ausgehende Interferenz erzeugende Strahlen voraussetzt; sie sind nach ihm in den Netzlinsen der Krystallstruktur stehende, so daß die kleinsten Teile in regelmäßige Gruppierung von Raumgittern gezwungen werden. Danach wäre die Kristallisation in erster Linie nicht auf statische, sondern auf kinetische Vorgänge zurückzuführen. Allerdings könnte man im Verfolg dieser Vorstellung mit V. M. Goldschmidt zu der Schlußfolgerung kommen, daß bei niedrigen Temperaturen, nämlich sobald der Wärmehalt eines Kristalls gleich Null geworden ist, die ordnende Strahlung verklingt und die vorher in regelmäßigste Gruppierung gebannten Molekel zu einem wirren Haufen auseinander fallen müssen, was nicht beobachtet wird; der Diamant hat nach W. Nernst im Temperaturbereich von  $-227^{\circ}$  abwärts die spezifische Wärme Null, und dennoch bleibt sein Kristallgefüge bestehen. Dieser Einwendung begegnet Beckenkamp durch die Voraussetzung, daß die ordnende Strahlung nicht kalorischer Art sei, vielmehr eine Wellenlänge von noch viel geringerer Größenordnung besitze als das Licht, und da die als absoluter Nullpunkt bezeichnete Temperatur sich nur auf die kalorisch wirksamen Strahlen bezieht, so liege keine Veranlassung vor, einen Zerfall des Kristallgebäudes in der Nähe dieses Wärmegrades anzunehmen.

IV. Das Wesen amorpher Materie. Amorphe feste Körper, wie etwa Kein Eigenschaftswechsel mit der Richtung. Opal, haben in allen Richtungen gleiche Eigenschaften; sie sind pansymmetrisch. Daher fehlt ihnen der Schmuck regelmäßig angeordneter ebener Flächen. Ihr geometrisches Symbol ist die Kugel und wie im gestaltlichen, so gilt dies Sinnbild für die amorphen Stoffe mit der Gleichheit seiner Radien auch im physikalischen und chemischen Sinne. Es fehlen dem Opal wie allen anderen amorphen Körpern Spaltebenen. Die Geschwindigkeit des Lichtes und der Wärmeausbreitung wechseln in ihnen durchaus nicht mit der Richtung. Beim Erhitzen einer amorphen Kugel ändert sie zwar ihren Durchmesser, aber nicht ihre allgemeine Gestalt. Eine elektrische Erregung durch Temperaturänderung nach Art der Pyroelektrizität gewisser Kristalle findet bei amorphen Stoffen nie statt. Chemische Vorgänge werden bei ihnen durch die Richtung, in der sie voranschreiten, nicht beeinflusst. In Summa: amorphe Körper sind in jeder Hinsicht isotrop.

Es ist nicht leicht, sich von ihrem inneren Wesen eine Vorstellung zu machen. Eine Struktur nach Art der Punktsysteme kann man dem Amorphen nicht zuschreiben. Vielleicht wird seine Eigenart am besten durch den hübschen Vergleich erhellt, den W. Voigt in seiner Kristallphysik gibt: Man denke sich einen Saal mit einigen hundert ausgezeichneten Musikern, die mit tadellos gestimmten Violinen dasselbe Stück spielen, es aber — an verschiedenen Stellen begonnen haben. Dann ist der Effekt unerfreulich, wirt, ein trübes Gemisch von Tönen. Eine solche Musik machen die Moleküle im gasförmig, flüssig

und fest amorphen Zustände; sie geben nur monotone Mittelwerte. Das Kristalline hingegen läßt sich einem Orchester unter einem tüchtigen Dirigenten vergleichen. Alle Hände führen den gleichen Strich, Melodie und Rhythmus treten heraus.

Umwandlung  
des Kristallinen  
und Amorphen  
ineinander.

Im Sinne dieses Gleichnisses ist es von Bedeutung, daß kristalline Stoffe in amorphe übergeführt werden können, und daß die Größe individueller Freiheit, welche den Teilchen nach der Umwandlung zukommt, sich durch einen bedeutenderen Energieinhalt gegenüber dem kristallinen Zustande kennzeichnet. Die Wärmetönung des Schmelzvorganges zeigt, daß beim Vernichten der Kristallstruktur Energie verbraucht wird: ein in die Kristallmasse gestecktes Thermometer steigt beim Erwärmen des Präparats allmählich an bis zum Umwandlungspunkte der Amorphosierung, wo es trotz weiterer Wärmezufuhr stehen bleibt, zum Zeichen, daß hier ein Diskontinuitätspunkt erreicht ist und alle zugeführte Energie verzehrt wird zwecks Umwandlung des Kristallinen in Amorphes. Beim Rücklauf der Temperatur wird die gebundene Wärme wieder frei falls die Teilchen sich zu Kristallen zusammenfinden. Ist das zufolge allzu schneller Abkühlung nicht der Fall, so verbleibt dem Stoffe der Energieschatz, der beim Kristallisieren frei geworden wäre. Beim etwaigen nachträglichen Kristallinwerden kommt er zum Vorschein, wie man es recht drastisch beim glasig erstarrten Natriumsilikat erläutern kann, das durch einen kleinen Anstoß, mittels Erhitzen, schnell kristallin wird und nunmehr in seiner „Kristallisationswärme“ erglüht.

Beim Übergang des Kristallinen ins Amorphe werden sich alle Eigenschaften diskontinuierlich ändern. So findet man es bezüglich des Volumens und der Lichtgeschwindigkeit. Etwaige optische Anisotropie schlägt plötzlich in einfache Brechung um. Die Größe des Sprunges kann aber bei verschiedenen Qualitäten an Stärke sehr wechseln und in gewissen Eigenschaften äußerst gering sein. In der Hinsicht ist es von besonderem Interesse die Erweichung der Stoffe beim Übergang kristallin → amorph zu studieren. Zumeist ist sie recht auffallend: die Kristalle „schmelzen“ beim Amorphosierungspunkte rasch d. h. die Substanz wird plötzlich flüssig, wie es z. B. Blei, Antimonglanz u. a. zeigen. Bei manchen Kristallen ist dieser Viskositätswechsel aber ganz unauffällig. So findet man es bei den Feldspaten, beim Spodumen und Quarz; die Starrheit vor und nach der Umwandlung ist bei ihnen nicht merklich verschieden. Beim Übergang ins Amorphe biegen sich nur an den Enden unterstützte Feldspatstäbchen nicht einmal durch, erst beim Erhitzen weit über den Umwandlungspunkt hinaus, also im bereits amorphen Zustande, werden sie allmählich weicher, bis schließlich Verflüssigung eintritt. Beim Siliciumdioxid z. B. liegt der Umwandlungspunkt kristallin → amorph bei 1450°, flüssig ist das bei dieser Temperatur entstandene Glas aber erst bei etwa 1600°. Für die Bestimmung des Amorphosierungspunktes ist es demnach nicht allgemein angängig, auf die Zeichen des Erweichens sich zu verlassen. Es ist ja auch bekannt, daß manche Kristalle schon vor der Amorphosierung recht weich sind, so das reine Eisen, und fernerhin daß gewisse Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur

flüssiger sind als Wasser. Über diese und verwandte merkwürdige Umstände wird im folgenden Kapitel besonders verhandelt.

Hier, beim Vergleich des Amorphen mit dem Kristallinen, sei noch die gewiß interessante Frage beantwortet, ob ersteres mit dem letzteren die Eigenschaft des Wachsens teilt. Es ist diese bei Kristallen so leicht und in zierlichster Erscheinung unter dem Mikroskop zu beobachtende Fähigkeit dem Amorphen oft abgesprochen worden, aber gewiß ohne Grund. Mit Recht weist K. Schaum darauf hin, daß doch auch Gasblasen oder Flüssigkeitstropfen in ihren übersättigten Lösungen an Größe zunehmen und daß kein physikalisches Moment zugunsten der Annahme vorliegt, eine amorphe Substanz wie etwa Opal verhalte sich anders. Der Aggregatzustand ist für den Vorgang des Wachstums nicht von grundlegender Bedeutung. Wohl aber ist die Art des Wachstums bei Amorphen von der bei Kristallinen verschieden: sind dort alle Richtungen gleich, so tritt hier das Charakteristikum des Kristallinen, sich mit der Richtung gesetzmäßig verschieden zu verhalten, heraus.

Wachsen amorpher Stoffe.

V. Weiche, quellende und flüssige Kristalle. Bei der Definition des Begriffes Kristall war vom Aggregatzustande nicht die Rede. Es wurden stillschweigend „feste“ Körper angenommen. Nun ist aber jedem bekannt, daß mancherlei Abstufungen der Festigkeit bei kristallinen Stoffen vorkommen, wie die Beispielsreihe Bergkristall, Steinsalz, Blei, Talk, Schmierseife (die auch aus Kristallen besteht) erkennen läßt und wie man es am selben Körper, z. B. dem Steinsalz, bei niederer und höherer Temperatur beobachten kann. Rotglühendes Steinsalz und weißglühendes reines Eisen sind schon sehr weich und dennoch kristallin; sie können sich auch bei solch hohen Temperaturen in entsprechender Weichheit in Kristallen bilden.

Stufenfolge der Festigkeit von Kristallen.

Manche Stoffe lassen sich durch Aufnahme von Flüssigkeit ohne Verlust der Homogenität erweichen, so die quellbaren Kristalle von Carbonmonoxyd-Hämoglobin, Eiweißkristalle und basisches Zirkonoxalat; letzteres erweicht immer mehr, je mehr Wasser aufgenommen wird, und schließlich ist es durchaus flüssig, ebenso Hämoglobin und Edestin, die im trockenen Zustande spröde und hart sind, nach der Wasseraufnahme aber zusammenbacken.

Quellbare Kristalle.

A. F. W. Schimper (1878) verdankt man eine nähere kristallographische Untersuchung der von Th. Hartig (1856) entdeckten merkwürdigen Eiweißkristalle, wie sie sich im Gewebe von Pflanzen, auch als Dotterblättchen in Eiern von Tieren finden. Es sind oft modellartig scharfkantige Gebilde. Beim Aufquellen bleiben sie ganz regelmäßig in der Form; die isometrischen unter ihnen vergrößern sich nach allen Seiten gleichmäßig, die übrigen in gesetzmäßiger Verschiedenheit mit der Richtung. So ist es z. B. bei den rhomboedrigen Kristallen von Musa Hillii die sich beim Quellvorgange in der vertikalen Richtung um das Vierfache, in der horizontalen um das Zwei- bis Dreifache verlängern. Dabei giebt es natürlich charakteristische Winkeländerungen, etwa eine Abnahme der Kantenneigungen in einer Rhomboederfläche von  $90^\circ$  auf  $68^\circ$ . Die Vorgänge sind umkehrbar, falls keine chemische Zerstörung beim Quellen statthat.

Es handelt sich ersichtlich in solchen Fällen um homogene Deformationen des Kristallgebäudes, und zwar um eine gesetzmäßige Erweiterung und ein Wiedereinschrumpfen der Molekelabstände in sehr bedeutenden Dimensionen. Gerade dieses gewaltige Maß ist es, welches den Vorgang überraschend erscheinen läßt. Qualitativ entspricht er den bekannten Gestaltsänderungen, welche jede Kristallstruktur durch Erwärmen bzw. Abkühlen oder durch molekulare Aufnahme sogenannter isomorpher Stoffe erfährt. Im übrigen brachte J. R. Katz den interessanten Nachweis, daß sich bei quellenden Kristallen bezüglich Dampfdruck, Wärmetönung und Volumkontraktion ganz ähnliche Kurven aufstellen lassen wie bei flüssigen Mischungen. Wie diese so sind die quellbaren Kristalle Lösungen. Dabei erinnern die Eiweißkristalle durch eine Schichtung aus wasserärmeren und -reicheren Schalen, sowie durch zelligen Bau innerhalb der Lagen an organische Substanzen von der Art der Stärkekörner.

Flüssige Kristalle.

Bezüglich der weichen und flüssigen Kristalle kommen vor allem Untersuchungen von O. Lehmann in Betracht, der, nachdem F. Reinitzer (1888) bereits auf das merkwürdige Verhalten des hierher gehörigen Cholesterylbenzoats aufmerksam geworden war, mit allergrößter Beharrlichkeit den wissenschaftlich in der Tat höchst lohnenden Fall der flüssigen Kristalle untersucht hat. Ein durch ihn klassisch gewordenes Beispiel ist das Ammonoleat, dessen mit verrundeten Flächen versehene Individuen äußerst weich sind, und die bei gegenseitiger Berührung, wie sich Flüssigkeitstropfen zu einer Kugel vereinigen, zu einem entsprechend größeren, spindelförmig gestalteten einheitlichen Kristall zusammenfließen. Bei solchen Zusammenballungen kommen ganz eigenartige Erscheinungen zustande, was O. Lehmann sehr anschaulich z. B. für Paraazoxybenzoesäureäthylester beschrieb. Zuzufolge der Aufnahme kleiner Kristalle in größere sehen die Gebilde dieser Substanz aus wie gedrechselte Säulchen, wie Puppen, Kegel und dergleichen. Wo eine Kristallspitze in der Flüssigkeit an ein Luftbläschen stößt, verbreitert sie sich unter fußartiger teilweiser Umschließung des Gaskügelchens. Mehrere solche benachbarte protuberanzenartige Kristalle können unter kugelschaliger gegenseitiger Verbindung verfließen. Es ist dieses oben mehr säulige, unten mehr kugelschalige Aussehen desselben Körpers wohl der anschaulichste Beweis dafür, daß es sich in der Tat um flüssige Kristalle handelt. Ganz ohne ebene Formen, aber nach der optischen Untersuchung dennoch kristallin ist z. B. das Paraazoxyanisol, das unter dem Einfluß der Oberflächenspannung stets Kugelform annimmt, wie es Flüssigkeiten zukommt. Es handelt sich dabei nicht um einen gleichmäßigen Kristall, sondern um einen kristallinen Stoff, der anscheinend zu Kreisschildern verbogen oder sonst regelmäßig gruppiert, die Kugeln aufbaut. Die Teilchen liegen in ihm gesetzmäßig, aber nicht parallel.

Von großem Interesse ist der von D. Vorländer näher untersuchte Umstand, daß manche zu kristalliner Flüssigkeit vereinigte Teilchen, z. B. Anisol-amidoazotoluol, sich auf gläserner Unterlage mit einer bestimmten Richtung und zwar senkrecht zum Glase stellen.

Im Überblick über diese mannigfachen Verhältnisse der einschlägigen weichen, quellbaren und flüssigen Substanzen kann man O. Lehmann, R. Schenck, D. Vorländer und manchen anderen Forschern, die sich in experimentellen Spezialstudien den in Rede stehenden Gebieten gewidmet haben, in der Schlußfolgerung beipflichten, daß der kristalline Zustand nicht auf die „feste“ Materie beschränkt ist. Es gibt alle Übergänge zwischen den Extremen, zwischen harten Kristallen und sehr beweglichen in sich gesetzmäßig orientierten Flüssigkeiten.

VI. Das Kristallisieren. Kristalle bilden sich aus gasförmigen, aus flüssigen und aus festen amorphen Medien und weiterhin durch molekulare Umordnung bereits kristalliner Stoffe. Dabei handelt es sich wohl kaum je um eine momentane Wandlung des ganzen Materials, sondern um zunächst zarte, kleine Anfänge, Keime, die hier und dort mehr und mehr in dem Material entstehen und wachsen. An allen diesen Stellen wird die wirre Art der amorphen Anordnung zur regelmäßigen und zwar darf man annehmen, daß beim Entstehen der Kriställchen die ungeordnete Bewegung der Teile zufällig hier und da zwei in die kristallographisch parallele Lage zueinander brachte, in der sie nunmehr verharrten. Sie wirkten dann als Zentrum einer Kristallisation und veranlaßten andere Teilchen sich parallel zum Keime auf ihm abzusetzen. Diese Vorstellung erklärt die günstige Wirkung, die man zwecks Auslösung des Kristallisationsaktes durch Zuführung von Kristallteilchen erzielt. Etwaige Übersättigungen werden dadurch aufgehoben; oft genügen erstaunlich geringe Mengen impfender Substanz.

Das Vermögen spontaner Keimbildung wechselt recht sehr von Stoff zu Stoff. Bei Kristallisation aus dem Schmelzfluß heraus, kann man in der Hinsicht eine Probe durch schnelle Abkühlung machen. Dabei zeigen sich manche Substanzen außerordentlich kristallisationsfähig. So ist es nie gelungen, Metalle amorph erstarren zu lassen. Auch Chlornatrium hat eine sehr hohe Kristallisationsfähigkeit. Von Mineralien der Eruptivgesteine ist das gleiche z. B. der Fall bei Magnetit, Olivin, Hypersthen; bei anderen gelingt es leicht, durch Abschrecken ihrer Schmelze Kristallisation zu verhindern. Quarz und Kalifeldspat schließlich sind noch nicht aus ihrem Fluß kristallin erhalten worden. Das Kristallisationsvermögen ihrer reinen Schmelze ist äußerst gering.

Eingehende Untersuchungen über spontanes Kristallisationsvermögen und über Kristallisationsgeschwindigkeit wurden insbesondere von G. Tammann angestellt; speziell an Silikaten haben V. Schumoff und E. Dittler Studien in der Hinsicht gemacht. Man erkannte, daß das Kristallisationsvermögen mit der Entfernung der herrschenden Temperatur vom Schmelzpunkte zunächst zunimmt, von einem für jeden Stoff charakteristischen Wärmegrade an sich aber wieder verringert. Danach wurde es verständlich, daß ein schnelles Überschreiten des Optimum im Kristallisationsvermögen zum Amorphen führt.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit sinkt allmählich mit der Unterkühlung.

Keime.

Kristallisationsvermögen und Kristallisationsgeschwindigkeit.

Kristallisationshöfe.

VII. Sammelkristallisation in flüssigen Medien. Die Vorstellung, welche soeben über die Kristallisationskeime gewonnen wurde, schiebt ihnen gewissermaßen eine Interessensphäre zu, aus der das Material zum weiteren Wachstum des Kristalls genommen wird. Deutliche Anzeichen dafür fand man in den sogenannten Kristallisationshöfen vor, die z. B. in gefärbten, amorph erstarrten Schmelzen als nach außen abklingende lichte Zonen um eisenreiche Kristalle herum beobachtet werden. Der Hof ist durch Diffusion der eisenhaltigen Verbindung zum Kristall und den Niederschlag auf diesen heller gefärbt als die weitere Umgebung. H. A. Miers studierte eingehend entsprechende Erscheinungen an in wäßriger Lösung wachsenden Kristallen.

Kristallisationsentmischung von Lösungen.

Es handelt sich bei solchen Kristallisationen zunächst um eine stoffliche Differenzierung in der Flüssigkeit. Der Festwerdung eines jeden Kristalls geht, wie F. Loewinson-Lessing betonte, eine Wanderung der kleinsten Teilchen im flüssigen Zustande voraus, die beim Weiterwachsen des Kristalls fort dauert. Die Stoffe begeben sich nach dem Punkte, an welchem die Übersättigung durch Kristallbildung aufgehoben wird. Dabei bilden sich je nachdem sehr viele Mittelpunkte der Kristallisation mit kleinen Höfen oder wenige mit weiteren Rekrutierungsbezirken. Im ersteren Falle ergeben sich Scharen winziger Kristalle, im letzteren weniger zahlreiche und dafür größere Individuen. Abgesehen vom Kristallisationsvermögen der Substanz, wird das von den Verhältnissen abhängen, welche die Diffusion beeinträchtigen oder fördern. Leichte innere Beweglichkeit einer Schmelze wird für die Entstehung großer Kristalle nützlich sein; doch ist bei den Kristallisationen in der Natur, insbesondere bei den Magmen, offenbar auch die Zeit ein gewaltiger Faktor gewesen. Gerade Gesteine wie Granit, Syenit, Diorit, Gabbro, bei denen man voraussetzen kann, daß sie als „Plutonite“ in der Tiefe der Erdkruste sehr langsam erkalteten, sind grobkristallin gebaut, im Gegensatz zu den als Schmelzfluß an der Erdoberfläche ergossenen Gesteinen, den „Vulkaniten“, z. B. dem Quarzporphyr und Basalt. Bei ersteren konnte sich eine Sammelkristallisation geltend machen, bei letzteren nicht oder nur in den ersten Stadien der Verfestigung. Dafür spricht der Gegensatz zwischen großen Kristallen (Einsprenglingen) und einer dichten Grundmasse. Offenbar waren die Verhältnisse der Erkaltung des Schmelzflusses anfangs der Bildung großer Individuen günstiger als später. Beim Granit oder Gabbro lag die Möglichkeit der Sammelkristallisation bis zum Schlusse der Verfestigung vor; wenn auch die Temperatur sank und den Schmelzfluß zäher machte, so geschah es doch so langsam, daß die Teilchen aus großen Rekrutierungshöfen sich versammeln und anderen älteren Ausscheidungen sich anschließen konnten. Eine Grundmasse entwickelte sich nicht.

Die Sammelkristallisation begünstigende Umstände.

Unter der Gunst der Umstände entstanden gelegentlich förmliche Riesenkongesteine, so die Pegmatite der Granite mit oft fußgroßen Quarzen, Feldspaten und Glimmern. Möglicherweise hat bei ihnen die große Beweglichkeit einer wasserhaltigen Schmelze die Diffusion der Stoffe in der heißen Lösung wesentlich unterstützt.

Schließlich kann man sich vorstellen, daß eine solche Sammelkristallisation in geradezu geologische Dimensionen übergeht und zur Anhäufung von Scharen bestimmter Gemengteile an besonderen Stellen des erstarrenden Schmelzflusses führt, derart, daß sich im Eruptivgesteinsvorkommen z. B. eine aus kieselsäurearmen Mineralien bestehende randliche Zone und ein kieselsäurereiches Innere entwickelt. Für eine solche „Randfacies“ wäre der plausible Grund anzunehmen, daß an den Grenzen zum Nebengesteine das Magma sich zuerst auf die zur Kristallausscheidung nötige Temperatur abkühlte, oder auch, daß hier durch reichliche Entgasung der Anstoß zur Kristallisation bereits gegeben war, als im Kern des Vorkommens noch keine Verfestigung stattfand.

Ein Analogon solcher Kristallisationsentmischung oder, wie A. Becker den Vorgang nannte, „fraktionierten Kristallisation“ hat man nach dem Verfasser in der Bildung einer Eisdecke auf der Oberfläche des Meeres. Hier an der kühlfsten Stelle findet die erste Verfestigung statt und zwar der in der Lösung im großen Überschuß befindlichen Komponente  $H_2O$  als Eis. Fortgesetzt gelangen immer neue  $H_2O$ -Teile der  $H_2O$ -NaCl-usw.-Lösung an den älteren Kristallisationen zum Absatz, so daß sich eine gelegentlich wohl mehrere Meter dicke reine Eiskruste auf dem Meerwasser entwickelt.

VIII. Sammelkristallisation fester Stoffe. Geeignet, die Vorstellung vom allgemeinen Wesen des Kristallisationsvorganges zu vertiefen, ist weiterhin eine von F. Rinne mit dem Namen Sammelkristallisation fester Stoffe belegte Erscheinung: unter bestimmten Umständen vereinigen sich viele kleine, zusammenliegende Kristalle, ohne sich zu verflüssigen, also in festem Zustande, zu größeren Einheiten; eine höchst merkwürdige Tatsache, daß trotz der Starrheit der Kristallformen für sie doch die Möglichkeit besteht zusammenzufließen, wie es sonst wohl Flüssigkeiten tun, sich parallel zu reihen und wenige große Kristalle aus vielen kleinen zu bilden. Bei Metallen ist die Erscheinung sehr leicht zu bekunden. Hält man z. B. ausgewalztes Blei, Zink oder Cadmium einige Stunden oder besser Tage bei erhöhter Temperatur (aber unter dem Schmelzpunkt), so kann man eine außerordentliche Vergrößerung des Kornes beobachten. Feinst gebauter Stahl, Gold und Kupfer zeigen die nämliche Erscheinung nach nur einige Minuten dauerndem, sehr kräftigen Glühen. Ebenso wandelt sich dichter Kalkstein, der aus unzähligen kleinen Calcitkriställchen besteht, bei Gelbglut in einer Bombe nach F. Rinne und H. E. Boeke in ganz kurzer Zeit alsbald in gröber gebautes Material um, ein Vorgang, der gewiß auch bei der Marmorisierung von Kalkstein im Kontakthof (d. h. in der Nachbarschaft der natürlichen Schmelzflüsse) eine Rolle spielt.

Der die Sammelkristallisation begünstigende Umstand liegt offenbar in der gegenüber den Verhältnissen bei niederen Temperaturen weit größeren Beweglichkeit der erhitzten kleinsten Teile; ihre Einflußsphäre erstreckt sich über die Individuumgrenze hinaus, und im Sinne J. Beckenkamps könnte man denken, daß die von bevorzugten Partikeln ausgehenden Kräfte andere nunmehr leicht bewegliche Teilchen in die Parallelstellung drängen, also deren Raumgitter umordnen.

Sammelkristallisation als Ursache der Faciesbildung von Eruptivgesteinen.

Meeres als Facies zufolge Sammelkristallisation.

Vereinigung kleiner Kristalle zu großen im festen Zustande der Materie.

Egalisierungs-  
kristallisation.

Im anderen Falle fand man übrigens, daß die erhöhte Beweglichkeit kleiner Teilchen ihren vorhandenen Parallelismus gefährdet. Größere Calcitbruchstücke mit kleineren gemengt zerfallen in der Glühhitze, die kleinen hingegen wachsen zusammen, und so gibt es denn ein mittelkörniges Aggregat (Egalisierungskristallisation).

Neubildungen in  
fester Materie.

IX. Das „Umstehen“. Während bei den soeben geschilderten Vorgängen der Sammelkristallisation lediglich eine Vergrößerung oder Anhäufung von Kristallen statt hat, ist für einen anderen hier zu besprechenden bedeutsamen Kristallisationsvorgang in festen Stoffen, beim „Umstehen“, kennzeichnend, daß sich ganz neue Körper herausbilden. Dahin gehört das Kristallinwerden des Glases beim langen Lagern, ein Vorgang von großem Interesse für den Mineralogen und Petrographen, die nach solcher Erfahrung mit dem Umstehen auch natürlicher Gläser im Gange der geologischen Zeitläufe rechnen dürfen.

Begünstigt wird diese regelmäßige Aggregation der vorher wirr gelagerten Teilchen amorpher Stoffe durch erhöhte Temperatur. War beim Erstarren von Schmelzflüssen die Kristallisationsentmischung zufolge schnellen Wärmeverlustes von der Verfestigung überholt, so wird durch nachherige langdauernde, wenn auch vielleicht nicht einmal sehr hohe Erwärmung den Teilchen günstigere Gelegenheit zur parallelen Gruppierung gegeben. In der Natur mag das Versinken von glasigem Gestein in wärmere Erdkrustenteile ein Kristallisationsumstehen veranlassen. Es ist ganz charakteristisch, daß man in dem metamorphosierten kristallinen Schiefer kein Glas findet.

Ein Umstehen amorpher Teile in kristalline im großen Maßstabe hat sich in der Natur anscheinend auch an vielen kolloidalen Verwitterungserzeugnissen vollzogen, ähnlich den Vorgängen bei manchen Niederschlägen des Chemikers, die sich erst amorph ausscheiden und dann kristallin werden.

Der umgekehrte Fall des Umstehens von Kristallisiertem in Amorphes wird von seltenen Mineralien, wie Gadolinit, berichtet, doch ist es noch zu erweisen, ob wirklich amorphe und nicht etwa kristallin-isotrope Materie im Umwandlungsprodukt vorliegt.

Eine andere in der Natur und bei Kunstprodukten sehr verbreitete Erscheinung des Umstehens ist die der Änderung einer Modifikation eines kristallinen Stoffes in eine andere zufolge Temperaturwechsels. Eine große Zahl von Stoffen ist polymorph, d. h. verschiedener Kristallstruktur fähig. Es wird darüber weiter unten näher verhandelt werden. Hier sei darauf verwiesen, daß im allgemeinen ein bestimmtes Temperaturintervall Bedingung für die Existenz einer jeden Modifikation ist. Ändert sich der Wärmegrad von einem ins andere Gebiet, so gruppieren sich die Teilchen ohne stoffliche Veränderung um. Das haben z. B. alle die milliarden Leucite des Vesuv getan, die in den Lavamassen bei Temperaturen über  $700^{\circ}$  entstanden und dabei isometrisch kristallisierten, nun aber abgekühlt und umgestanden als orthotrimetrische Substanz vorliegen. Erhitzung über die Modifikationsgrenztemperatur von etwa  $700^{\circ}$  hinaus bringt den Leucit wieder in die alte Art zurück, in der er so lange verbleibt, als der Wärmegrad  $700^{\circ}$  übersteigt.

Manche andere kristallographisch wichtige Umstehungsvorgänge beruhen auf einer Änderung der Löslichkeit fester Stoffe ineinander. Ist die Aufnahmefähigkeit einer Substanz für eine zweite bei hohen Wärmegraden bedeutender als bei niedrigen, so scheidet sich diese beim Erkalten entsprechend der gesunkenen Löslichkeit zum Teil aus. Als ein höchst interessantes und praktisch bedeutsames Beispiel dafür erwies sich das Eisen, das bei hohen Temperaturen bekanntermaßen sehr beträchtliche Mengen von Eisencarbid in fester Lösung zu halten vermag. Beim Erkalten verringert sich diese Fähigkeit, schließlich erlischt sie ganz und die feste Lösung gliedert sich in Kristalle aus reinem Eisen und solche aus Eisencarbid (Cementit). Mit Sicherheit läßt sich eine Differenzierung in festem Zustande auch beim Meteoreisen annehmen; es lag in ihm ursprünglich eine gleichmäßig feste kristallisierte Lösung von Eisen und Nickel vor. Beim Abkühlen teilte sie sich in nickelarmes Eisen, den Kamacit, und nickelreiches Eisen, den Taenit, auseinander; sie gruppierten sich in zierlicher Durchdringung gesetzmäßig miteinander und liefern beim Anätzen polierter Meteoreisenplatten die sogenannten Widmannstätten'schen Figuren. C. Benedicks gelang es, diesen interessanten Entmischungsvorgang künstlich auszuführen, indem er eine den Meteoreisen ähnlich zusammengesetzte künstliche Eisen-Nickel-Legierung einige Tage bei erhöhter Temperatur hielt.

X. Ab- und Umbau von Kristallen. Denkt man sich den Bau der Kristalle als eine Architektur aus regelmäßigen Systemen, so liegt der Versuch nahe, ab- und umzubauen, d. h. mehr und mehr an Gebäudeteilen herauszunehmen, ev. bis zur letzten Möglichkeit des Zusammenhaltens, und ferner auch, entfernte Bauelemente durch andere zu ersetzen.

Im allgemeinen gelingt der Versuch nicht. Beim chemischen Angriff stürzt das kristallographische System zu einem wirren Trümmerhaufen in sich zusammen; es weist keine architektonischen Beziehungen zum Ausgangsmaterial mehr auf. Gelegentlich aber ist es möglich, gewisse Bauelemente zu entfernen, ohne das übrige zu gefährden. Ein Rest bleibt stehen und zeigt kristallographisches Gefüge, wengleich in gelockerter, gewissermaßen in luftiger Art. Zuweilen auch ließen sich neue, sogar ganz fremdartige Bausteine einsetzen. In der Weise wird man von E. Mallard, G. Friedel, F. Grandjean, F. Rinne u. a. untersuchte chemische Reaktionen an Mineralien wie Brucit, Koenenit, an Zeolithen und Biotit deuten können.

Ein sehr einfaches Beispiel ist der Brucit, ein in schönen weißen Tafeln kristallisierendes Mineral mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach der Blättchen-ebene. Seine Zusammensetzung ist  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Man könnte sich vorstellen, daß in ihm ein regelmäßiges Punktsystem von Rhomboederform vorliegt. Das unversehrte Mineral kennzeichnet sich optisch durch Wirtelbau nach Art eines Rotationsellipsoides, dessen Drehachse mit der Senkrechten auf der Spaltfläche zusammenfällt. Durch Erhitzen läßt sich das Wasser des Brucits vollständig entfernen. Dabei werden die vorher klaren Kristalle zwar zufolge von kleinen Rissen mehr oder minder trübe, indes hellt Öl sie leicht auf. F. Rinne erkannte bei der optischen Untersuchung, daß nicht

Herausnahme  
und ev. Ersatz  
von Teilen der  
Kristallgebäude.

Beispiele für kri-  
stallographisch-  
chemischen  
Abbau.

Abbau von  
Brucit.

etwa ein wirres Haufwerk der einzelnen Partikel vorliegt, vielmehr ein in seinen Teilen noch wohlgeordnetes Kristallgefüge besteht. Wie beim Ausgangsmaterial sind die optischen Verhältnisse durch ein Rotationsellipsoid mit Drehachse senkrecht zur Spaltfläche gekennzeichnet. Es ist also das Kristallgebäude durch Herausziehen der Wasserteilchen gelockert, aber nicht zertrümmert, vielmehr in seiner optischen Symmetrie erhalten geblieben, ähnlich wie man aus einem von reichlichen Säulen getragenen Bauwerk wohl eine Anzahl Stützen entfernen kann, ohne daß Zusammensturz eintritt. Daß eine regelmäßige Veränderung sich vollzogen hat, kann man beim entwässerten Brucit (Metabrucit) am Umschlag und an der Schwächung der Doppelbrechung erkennen.

Abbau von  
Koenenit.

In noch weitgehendem Maße läßt sich Entsprechendes beim gleichfalls vom Verfasser studierten Koenenit vornehmen. Es ist ein nach demselben geometrischen Typus wie Brucit gebautes Mineral, aber von weit verwickelterer chemischer Art; seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 2 \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wiedergegeben. Das physikalisch-kristallographische Gebäude des Koenenits läßt sich Gruppe für Gruppe durch Kochen mit Wasser und dann mit Salmiaklösung, sowie weiter durch Glühen abbauen. Zunächst wird das Magnesiumchlorid, dann auch eine zweite Baugruppe, das Magnesiumoxyd, schließlich aus der schon stark reduzierten Architektur der Wasserrest herausgenommen, so daß vom ganzen komplizierten Bau nur noch das Tonerdesystem verbleibt. End- und Anfangszustand, sowie die Zwischenstufen gehören demselben kristallographischen Bautypus an, unterscheiden sich also optisch nur quantitativ, nicht qualitativ. Die Doppelbrechung ist geschwächt und umgeschlagen.

Abbau von  
Biotit (Bau-  
eritisierung).

Von den Silikaten sei zunächst im Biotit ein Beispiel für kristallographisch-chemischen Abbau erwähnt. Es handelt sich bei diesem ungemein verbreiteten Mineral um ein verwickeltes Orthosilikat, dem man die Formel  $(\text{K}_2, \text{H})_3 (\text{Al}, \text{Fe})_3 (\text{SiO}_4)_3$  verbunden mit wechselnden Mengen von  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$  geben kann. Auch bei ihm besteht die Möglichkeit, ohne Einsturz abzubauen und zwar bis zum  $\text{SiO}_2$ -System, das eine silberweiße Pseudomorphose nach dem schwarzen Biotit bildet. Das Endprodukt des Auslaugens mit Schwefelsäure oder Salzsäure und des Glühens, letzteres zum Verjagen des Wassers aus dem  $\text{SiO}_2$ -Gebäude, hat durchaus kristallgerechte Art und entspricht unter Abschwächung der Doppelbrechung noch dem Biotit.

Hat man bei diesen Versuchen den basischen Bestandteilen des Biotits gewissermaßen freie Bahn gegeben, aus dem Verbände fester Teile des Kristalls in Lösung zu wandern, während der Kieselsäurerest als unlösliches Gerüst des Gebäudes zurückbleibt, so kann man vermuten, daß es möglich sei, auch noch den einen oder anderen Bestandteil am Abmarsch zu hindern, falls beim Abbau eine Lösung wirkt, die an ihm selbst gesättigt ist.

In der Natur wird der dunkle Glimmer gleichfalls in mehr oder minder weitgehendem Maße abgebaut vorgefunden. Es äußert sich das, wie besonders von E. Zschimmer und K. D. Glinka näher untersucht wurde, in dem Wechsel der Farbe, die aus Schwarz ins Bräunlich-Metallische und Silbergraue im reflek-

tierten Lichte übergeht, ein Zeichen der Eisenentföhrung, in der Verringerung des spezifischen Gewichtes und in Änderung der Brechung. Zschimmer konnte die chemische Änderung des Biotits bis fast zur Herausbildung von Aluminiumhydroorthosilikat noch verbunden mit Magnesiumorthosilikat verfolgen. Es ist anzunehmen, daß der interessante Vorgang, der von F. Rinne zu Ehren von Prof. M. Bauer Baueritisierung genannt wurde (die in Wandlung begriffenen Glimmer sowie schließlich das Endprodukt heißen Bauerit), auch in der Natur seine Tendenz zur Bildung von Kieselhydrat gelegentlich noch weiter verfolgt hat. Natürlich aber wird der Vorgang je nach der Zusammensetzung der abbauenden Lösungen und ihrer Temperatur ein wechselvolles Bild darbieten, wie sich ja schon aus dem offenbar verwandten Prozesse der Chloritisierung ergibt, einem Verwitterungsvorgang, der beim dunklen Glimmer gleichfalls einen kristallographischen Abbau vorstellt.

Ähnlich wie beim Biotit kann man das Kristallgebäude von Zeolithen Abbau von Zeolithen. lockern und bis auf einen Rest einreißen, der in seinem optischen Wesen an das Ausgangsmaterial anklängt. So erhält man, wie F. Rinne zeigte, sowohl aus Heulandit als auch aus Brewsterit sowie aus Desmin chemisch dasselbe Produkt: Siliciumdioxid; in seinem Aufbau, wie er sich durch die optischen Verhältnisse offenbart, erinnert es aber das eine Mal an den Heulandit, das andere Mal an Brewsterit, beim Verwenden von Desmin an diesen. Es sind wohl parallel stehengebliebene  $\text{SiO}_2$ -Reste dieser verschieden gebauten Mineralien.

In gewisser Hinsicht noch eigenartiger erscheinen die Verhältnisse bei der Entwässerung der Zeolithe durch Erwärmen. Man hat Grund zur Annahme, daß in diesen Mineralien feste Lösungen von Silikat und Wasser vorliegen. Demgemäß verdunstet letzteres beim Erhitzen nicht molekölweise mit sprungweise wechselnder Tension, sondern unter Herstellung von Gleichgewichten mit beliebigen Molekölverhältnissen von Silikat zu Wasser, die von der Temperatur und dem Wassergehalt der Luft abhängen. Auch hier wird man sich mit dem Verfasser und A. Johnsen die Vorstellung von regelmäßigen Punktsystemen machen können, aus denen die Wasserteilchen allgemach herausgenommen werden. Ein Zerfall des Kristallgebäudes tritt nicht ein, wie an den optischen Verhältnissen zu erkennen ist; in interessantem regelmäßigen Wechsel stellen letztere charakteristische, ungemein lebhaft verlaufende physikalische Parallelerscheinungen der Wasserentziehung dar. Was nun aber überraschen muß, ist die von G. Friedel bewiesene Möglichkeit, nicht nur ausgetriebenes Wasser in bestimmten Fällen wiedereinföhren, sondern auch durch ganz andere Stoffe wie Alkohol, Kohlensäure, trockne Luft, Schwefelkohlenstoff, Jod, Quecksilber u. a. m. ersetzen zu können, also im Kristallgebäude gewissermaßen die durch Herausnahme der Wasserbausteine entstandenen Lücken durch sehr abweichendes Material wieder ausfüllen zu können. So läßt es sich z. B. nach F. Rinne beim Chabasit-Zeolith vorföhren, der nach bestimmter Entwässerung Schwefelkohlenstoff, in den man ihn legt, in sich hineinbaut und in regelmäßiger Art hierbei seine optischen Verhältnisse ändert zum Zeichen, daß es sich nicht um mechanisches Aufsaugen, sondern um eine

Stoffaufnahme in das feinere Gefüge handelt. Ebenso erstaunlich ist es zu beobachten, was J. Grandjean nachwies, daß bei 500° entwässerter Chabasit 37% Quecksilber und dazu noch 26% Wasser in seinen Bau in regelmäßiger Gruppierung zum übrigen eintreten läßt.

So kommt man denn zur Meinung, daß in das Kristallgebäude des Zeolithsilikates recht verschiedene Bewohner einziehen können; sie sind also wahrscheinlich nicht die Stoffe, welche die Kristallstruktur der in Rede stehenden Mineralien bedingen. Diese Bedeutung wird man dem Silikatrest zuschreiben müssen, und in der Hinsicht ist es daher von nicht geringem Interesse zu sehen, daß in der Tat die gewässerten Substanzen von Zeolithen geometrische Züge entsprechender anhydrischer Silikate tragen. Das trifft z. B. zu beim Desmin, Phillipsit und Harmotom, die alle ein Feldspatsilikat bergen und ganz unverkennbar in Flächenvereinigung und Zwillingsbildung auch in gewissen Winkeln den Feldspaten nahe stehen, gleichwie es die verwandten Zeolithe Heulandit und Epistilbit tun. Das nämliche Verhältnis zueinander zeigen der gewässerte Analcim und der wasserfreie Leucit.

#### Geometrische Kristallographie.

Methoden der  
Goniometrie.

I. Goniometrische Kennzeichnung der Flächenanlage und das Gesetz von der Konstanz der Neigungswinkel. Die Mannigfaltigkeit in der Anlage der einen Kristall, z. B. einen Quarz (Fig. 1, S. 533) umgrenzenden Ebenen läßt sich in der Art ordnen, daß man die Winkel in den Kristallflächen mißt und die Neigungen dieser zueinander berechnet. In der Form wurde die erste Messung an einem Kristall ausgeführt und zwar durch Erasmus Bartholin (1670) am Kalkspat, dessen Winkel der Rhomboederflächen mit einander er zu  $103\frac{1}{2}^\circ$  bestimmte. Weit einfacher aber ist es, die Neigungswinkel einer Fläche zu benachbarten direkt zu messen, von diesen zu anderen goniometrisch fortzuschreiten, und schließlich auch die Winkel zwischen nicht in Kanten zusammenstoßenden Flächen zu erkunden. In der Weise hat man seit Beginn der geometrischen Kristallographie bis heute die Flächen der Kristalle festgelegt, beiläufig gesagt, in neuerer Zeit mehr und mehr unter Verwendung der „Normalenwinkel“ der Flächen zueinander, d. h. der Neigung der Flächenlote an Stelle der „inneren Winkel“. Es wird dadurch der Richtungssinn der Kristallflächen anschaulich gekennzeichnet. Natürlich ergänzen die Normalenwinkel die inneren Winkel zu  $180^\circ$ .

In den letzten Jahren macht sich aber eine andere Methode, die Lage der Flächen an einem Kristall zu charakterisieren geltend, insbesondere zufolge zahlreicher Arbeiten V. Goldschmidts und seiner Schüler. Sie schließt an den Gedanken an, daß die Richtung des Flächenlotes die Lage der Fläche bestimmt und jenes wiederum in einfachster Weise in dem Punkte gekennzeichnet wird, in welchem es eine den Kristall konzentrisch umgebende Kugel durchsticht.