

Zur Kenntniss des krystallinischen und amorphen Zustandes.

Von Dr. Duvernoy in Stuttgart.

Bekanntlich wird bei der Lösung der meisten krystallisirten Salze in Wasser — mögen sie nun Krystallwasser enthalten oder nicht, nur dass sie in ersterem Falle mit ihrem vollen Gehalte an solchem noch versehen sein müssen, so dass eine chemische Bindung von Wasser nicht Statt findet, — Wärme absorbirt, indem ein eingebrachtes Thermometer, je nach der Art des Salzes, und dem Verhältnisse zu seinem Lösungsmittel mehr oder weniger sinkt.

Dieses Verhalten ist jedoch keineswegs den Salzen eigenthümlich, sondern findet, wie es scheint, bei den im krystallinischen Zustande vorkommenden Stoffen überhaupt Statt.

Unter denjenigen, welche ich in dieser Beziehung untersuchte, indem sie bald in Wasser, Weingeist oder anderen Flüssigkeiten gelöst wurden, ohne dabei eine Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung zu erleiden, nenne ich namentlich verschiedene krystallinische Säuren, wie Weinstein-, Citronen-, Klee-, Borax-, Benzoë-, Gallus-, Phenyl- und Stearin-Säure; von Alcaloiden: Chinin und Morphin; ferner Santonin, Salicin, Campher; krystallisirter Rohr-, Milch- und Traubenzucker; endlich Schwefel, Phosphor, Jod, ohne dass mir bis jetzt eine Ausnahme in dieser Hinsicht vorgekommen wäre.

Ein ganz anderes, ja meistens entgegengesetztes Verhalten zeigen dagegen diejenigen Stoffe, welche keine deutliche krystallinische Struktur haben, sondern sich dem amorphen Zustande mehr

oder weniger nähern, wie Gummi, Harze, Pflanzen-Extrakte und dergleichen, indem dieselben bei ihrer Lösung in den entsprechenden Flüssigkeiten, häufig eine Wärmeentwicklung zeigen, oder, wo eine merkliche Veränderung der Temperatur nicht wahrzunehmen ist, doch jedenfalls keine Verminderung derselben Statt findet.

Diese Untersuchungen wurden mittelst eines in $0,2^{\circ}$ abgetheilten Celsius'schen Thermometers gemacht, welcher jedoch einen Unterschied von $0,1^{\circ}$ noch deutlich erkennen liess. Die Zu- oder Abnahme der Temperatur während der Lösung betrug zuweilen nur Bruchtheile eines Grades, in welchem Falle die Beobachtungen gewöhnlich wiederholt wurden, um sich gegen Täuschungen zu sichern. Ueberhaupt aber war die Wärmeentwicklung bei der Lösung amorpher Körper in der Regel ungleich geringer als die Wärmeabsorption bei der Lösung krystallinischer Stoffe.

Der Unterschied der Temperatur in plus oder minus hängt, abgesehen von der Menge des verwendeten Stoffes, auch von dem Verhältnisse desselben zu dem Lösungsmittel ab, und es wäre daher nöthig gewesen, um das Maximum dieses Unterschiedes, in der einen oder andern Richtung zu erreichen, die einzelnen Stoffe in dem hierzu geeignetsten Verhältnisse der entsprechenden Flüssigkeit zu lösen, was eine längere Reihe von Versuchen, zu Erforschung dieses Verhältnisses, erfordert hätte. Da es mir jedoch weniger darum zu thun war dieses Maximum zu erreichen, als die Thatsache zu constatiren, ob während der Lösung eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur Statt finde, so nahm ich auf das Verhältniss des Lösungsmittels zu dem aufzulösenden Stoffe keine besondere Rücksicht, sondern brachte beide so zusammen wie es mir gerade passend schien, nur mit der Vorsicht das Lösungsmittel lieber in etwas zu geringer als zu grosser Menge anzuwenden, da durch letzteres die Deutlichkeit des Resultates leicht geschwächt werden könnte. Von den zu lösenden Stoffen wurden gewöhnlich 10 Grm., nach Umständen aber auch mehr oder weniger verwendet. Dass dieselben, womöglich in pulverisirtem Zustande angewandt wurden, um die Lösung zu beschleunigen, brauche ich kaum zu erinnern.

Als Beispiele von Wärme-Entbindung bei der Lösung nicht

krystallinischer Stoffe mögen hier folgende angeführt werden, mit der Bemerkung, dass die Temperatur des Lösungsmittels zwischen 15 und 20^o C. betrug:

Stoff.	Lösungsmittel.	Erhöhung der Temperatur.
Gummi arab.	Wasser	1 ^o bis 1,5 ^o
Dextrin	—	1,6 ^o
Malz-Extrakt trockenes	—	1,5 ^o bis 2 ^o
Caramel	—	1,5 ^o
Süßholzsafft	—	1,5 ^o
Myrrhe	—	1,5 ^o bis 2 ^o
Catechu	—	0,5 ^o bis 0,8 ^o
Kino	Weingeist	2,5 ^o
Sandarac	—	1,5 ^o bis 2 ^o
Gnajak	—	1,5 ^o bis 2 ^o
Benzoëharz	—	1—2 ^o
Jalappenharz	—	1 ^o
Tafellak	—	1 ^o
Drachenblut	—	1 ^o und darüber
Catechu	—	0,8 ^o bis 1 ^o .

Einige Gummi-Harze, welche sich theilweise in Wasser, theilweise in Weingeist lösen, wie Myrrhe, Aloë, Gummi Guttae, G. Ammoniacum, Galbanum, Asa foet. Opium, zeigten ein verschiedenes Verhalten je nachdem sie in Wasser oder Weingeist gelöst wurden, indem im ersteren Falle gewöhnlich einige Erhöhung, im letzteren dagegen eine leichte, doch immer nur einige Bruchtheile eines Grades betragende Erniedrigung der Temperatur beobachtet wurde.

Abgesehen jedoch davon, dass mehrere dieser Stoffe, wie Opium, Aloë u. a. krystallisirbare Bestandtheile enthalten, welche geeignet sind das Ergebniss der thermometrischen Untersuchung zu trüben, so glaube ich bei den meisten derselben, den Gehalt an ätherischem Oele als Ursache der Temperatur-Erniedrigung bei ihrer Auflösung in Weingeist annehmen zu müssen. So fand ich wenigstens, dass bei der Lösung von Terpentinöl in Weingeist ein Sinken der Temperatur Statt findet, während zugleich

eine Vermehrung des Volums eintritt, in welcher eben die Wärme-Absorbition ihren Grund zu haben scheint. Demselben Umstande glaube ich auch die Temperatur-Abnahme zuschreiben zu müssen, welche bei der Lösung von Terpentin und Fichtenharz in Weingeist beobachtet wird. Die gleiche Erscheinung findet beim Colophonium Statt, wobei es jedoch dahin gestellt bleibt, in wie fern der Gehalt an einem krystallinischen Stoffe, der Sylvinsäure, oder ein Rückstand an ätherischem Oele hierauf Einfluss hat.

Wenn dagegen die zuletzt erwähnten Stoffe in Terpentinöl, statt in Weingeist gelöst werden, so findet jetzt eine leichte Erhöhung der Temperatur, um einige Bruchtheile eines Grades Statt, was ebenfalls darauf hinzuweisen scheint, dass es der Gehalt an ätherischem Oele ist, welcher die Erniedrigung der Temperatur bei der weingeistigen Lösung verursacht.

Kautschuk zeigte bei seiner Lösung in Chloroform keine merkliche Veränderung der Temperatur, was wohl in der Langsamkeit, womit die Lösung erfolgt, begründet ist, zumal derselbe sich nicht im Zustande feiner Zertheilung anwenden lässt.

Bei der Auflösung von Gutta Percha in Chloroform wurde dagegen ein Sinken der Temperatur um etwa 1° beobachtet, was der Regel dass bei der Lösung amorpher Stoffe eine Erhöhung der Temperatur Statt findet, zu widersprechen scheint. Die Gutta Percha ist jedoch* ein Gemenge eines Kohlen-Wasserstoffes von der Formel der Camphene mit sauerstoffhaltigen, harzartigen Körpern, die wahrscheinlich durch Oxydation des ersteren entstehen. Wie nun bei der Mischung von Terpentinöl mit Weingeist eine Zunahme des Volums, und damit Wärme-Absorbition Statt findet, so scheint die Erniedrigung der Temperatur bei Lösung der Gutta Percha in Chloroform in demselben Verhalten begründet zu sein, indem auch hiebei eine Zunahme des Volums beobachtet wird.

Wird Stärkmehl mit etwas Wasser von 20° übergossen, so wird letzteres angeschluckt, und findet während des Anquellen

* Nach Strecker's Lehrbuch der organischen Chemie, 4. Aufl. Seite 644.

der Stärkemehlkörner eine Erhöhung der Temperatur um ungefähr 2° Statt.

Ebenso wurde während des Aufquellens von Leim in Wasser oder Essigsäure von 15° eine leichte Steigerung der Temperatur um $0,5^{\circ}$ bis 1° beobachtet.

Berlinerblau, in einer concentrirten wässrigen Lösung von Kleesäure aufgelöst, zeigte eine Erhöhung der Temperatur von 14° auf $15,8^{\circ}$.

Die Lösung verhält sich, nach Graham,* wie eine Colloid-Substanz, indem nichts färbendes durch den Dialysator geht, sondern nur allmählig ein Theil der Kleesäure.

Ein anderes amorphes Salz, das citronensaure Eisenoxyd der deutschen Pharmacopöe, ergab bei seiner Lösung in Wasser von 18° eine Erhöhung der Temperatur auf nahezu 19° .

Von besonderem Interesse war in dieser Beziehung die Untersuchung solcher Stoffe, welche bald in krystallinischem, bald in amorphem Zustande vorkommen.

Gepulverter Hut- oder Kandis-Zucker ergaben bei ihrer Lösung in der entsprechenden Menge destillirten Wassers von 16° ein Sinken der Temperatur um $2-3^{\circ}$.

Wurde dagegen geschmolzener, amorpher Zucker, sogenannter Gerstenzucker, gepulvert in etwas Wasser von 15° gelöst, so stieg das Thermometer während der Lösung auf 18° und darüber.

Beiderlei Versuche wurden mehrmals wiederholt und lieferten jedes Mal dasselbe Ergebniss, nämlich ein deutliches Sinken des Thermometers bei der Lösung des krystallinischen, und ein Steigen desselben während der Lösung des amorphen Zuckers.

Der zweite Körper, welchen ich in dieser Beziehung untersuchte ist der Schwefel.

Wird krystallinischer Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, so findet ein bedeutendes Sinken der Temperatur von 14° auf 10° und darunter Statt.

Bei der Lösung solchen Schwefels in Chloroform von 15°

* Chem. Centralblatt, 13. December 1862.

ist die Verminderung der Temperatur ungleich geringer und beträgt nur etwa $0,4-0,5^{\circ}$, was ohne Zweifel darin begründet ist, dass der Schwefel bei dieser niedrigen Temperatur sich in Chloroform in ungleich geringerer Menge löst als in Schwefelkohlenstoff.

Der amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel, — sei er durch Fällung einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Salzsäure, oder durch wiederholtes Ausziehen von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff erhalten, — zeigt auf Zusatz von absolutem Alcohol oder Chloroform von $15-20^{\circ}$ nur ein sehr geringes, nicht über $0,3-0,4^{\circ}$ betragendes Steigen des Thermometers, was sich jedoch daraus füglich erklärt, dass derselbe bei so niederer Temperatur sich nur langsam, und in sehr geringer Menge in diesen beiden Flüssigkeiten löst.

Wird dagegen der amorphe Schwefel bei einer constanten Temperatur von 75° in Alcohol gelöst, bei welcher Temperatur er sich in grösserem Verhältnisse löst, so beobachtet man ein Steigen des Thermometers um $1-2^{\circ}$.

Hiebei ist jedoch die Vorsicht zu gebrauchen, dass der Schwefel bei seinem Zusatz zum Alcohol dieselbe Temperatur habe wie dieser, was am einfachsten dadurch geschieht, dass derselbe in einem Reagensgläschen eine Zeit lang in den erwärmten Alcohol gehalten wird.

Dieses Ergebniss war übrigens schon im Voraus zu erwarten, da der amorphe Schwefel bei seiner Lösung in Alcohol in den krystallinischen Zustand übergeht, oder sich wenigstens in dieser Form daraus absetzt, es aber durch anderweitige Erfahrungen bekannt ist, dass bei diesem Uebergange des Schwefels aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand Wärme frei wird.

Ein weiterer Körper, mit welchem ich Versuche in dieser Beziehung anstellte, ist die arsenige Säure.

Wird die krystallinische arsenige Säure mit Wasser von $15-20^{\circ}$ zusammengebracht, so findet keine merkliche Veränderung der Temperatur Statt, was sich aus ihrer sehr geringen Löslichkeit in Wasser von dieser Temperatur leicht erklärt.

Verdünnte Salzsäure löst zwar die arsenige Säure in etwas stärkerem Verhältnisse auf; allein es scheint hierbei eine chemische

Verbindung zwischen Chlor und Arsen, durch Bildung von Arsen-Super-Chlorür vor sich zu gehen, welche das Ergebniss trübt, so dass während der Lösung eher eine leichte Steigerung der Temperatur, um einige Bruchtheile eines Grades, beobachtet wurde.

Wird dagegen das Wasser bis zu einer constanten Temperatur von $85-90^{\circ}$ erwärmt, und nun etwas krystallinische arsenige Säure von gleicher Temperatur zugesetzt, so sinkt der Thermometer allmählig um $2-3^{\circ}$, und erhält sich auf diesem Standpunkte, bis so viel Arsenik aufgelöst ist, als sich lösen kann, worauf derselbe erst wieder zu steigen beginnt.

Er erklärt sich dieses Verhalten der arsenigen Säure bei ihrer Lösung in heissem Wasser ohne Zweifel daraus, dass dieselbe in heissem Wasser ungleich löslicher ist als in kaltem.

Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt die glasige oder amorphe arsenige Säure.

Wird diese frisch gepulvert, mit Wasser von 15° übergossen, so findet eine Erhöhung der Temperatur um $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$ Statt.

Diese Erhöhung der Temperatur ist jedoch nur dem geringeren Theile nach ihrer Auflösung in Wasser zuzuschreiben, so ferne bekanntlich die glasige Säure, schon in Folge der feinen mechanischen Zertheilung, rasch in krystallinischen Zustand übergeht, und dabei Wärme entbindet. So fand ich z. B. als ein paar Gramme frisch gepulverten glasigen Arseniks, ohne Zusatz von Wasser, in ein Glasröhrchen gebracht worden, das eingesezte Thermometer von 12° auf 16° sich erhob.

Wurde der glasige Arsenik, statt als feineres Pulver, in Form grösserer Splitter mit Wasser von 15° übergossen, so wurde eine leichte, doch nicht über $0,5-6^{\circ}$ betragende Erhöhung der Temperatur beobachtet, was sich, neben der geringen Auflöslichkeit auch des glasigen Arseniks, in Wasser von so niederer Temperatur, noch aus dem weiteren Umstande erklärt, dass seine Lösung, bei Anwendung grösserer Stückchen, wesentlich erlangsamt wird.

Ist aber das Wasser auf eine constante Temperatur von $85-90^{\circ}$ erwärmt worden, so findet auf Zusatz von Splittern des glasigen Arseniks eine Erhöhung der Temperatur um $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$

Statt, während das Pulver des krystallinischen Arseniks bei seiner Lösung in heissem Wasser eine Erniedrigung der Temperatur um 2—3° bewirkt.

Wie beim amorphen Schwefel war aber auch beim glasigen Arsenik eine Erhöhung der Temperatur bei seiner Lösung im Voraus zu erwarten, da bei seinem Uebergange in den krystallinischen Zustand ebenfalls Wärme frei wird, und auch der amorphe Arsenik sich bei seiner Lösung in krystallinischen verwandelt, oder sich wenigstens in letzterer Form ausscheidet.

Phosphor. Bei der Lösung gewöhnlichen Phosphors in Schwefelkohlenstoff von 15° Temperatur wurde ein Sinken des Thermometers auf 13° und darunter wahrgenommen.

Der vergleichende Versuch mit rothem, amorphem Phosphor musste jedoch unterbleiben, da kein direktes Lösungsmittel für diesen bekannt ist.

Glasige Phosphorsäure (Metaphosphorsäure-Hydrat) stellt eine durchscheinende, glasartige, anscheinend amorphe Masse dar, welche auch bei ihrer Lösung in Wasser von 16° eine Erhöhung der Temperatur auf 18,8° bewirkte.

Metaphosphorsaures Natron. Die glasige, amorphe Modification dieses Salzes ergab bei ihrer Auflösung in Wasser von 16° eine Erhöhung der Temperatur auf 19°.

Wollte man etwa annehmen, dass diese bedeutendere Wärmeentwicklung, zum Theil wenigstens, daher rühre, dass hier Wasser chemisch gebunden werde, indem die zur Trockene abgedampfte Lösung einen Antheil Wasser zurückhält; so spricht dagegen der Umstand, dass die bis zur Consistenz eines dicken Schleimes abgedampfte Lösung, bei ihrer Wiederauflösung in Wasser eine gleich grosse Erhöhung der Temperatur bewirkte.

Die krystallinische Modification des genannten Salzes dagegen zeigte bei ihrer Auflösung in Wasser von 18° ein Sinken des Thermometers auf 16°.

Weinsäure. Bei Auflösung krystallisirter Weinsäure in Wasser von 15° findet eine Erniedrigung der Temperatur um volle 6° Statt.

Wird dagegen die amorphe Modification dieser Säure, die

Meta-Weinsäure, unmittelbar nach ihrem Erstarren und Erkalten bevor sie wieder in krystallinischen Zustand übergegangen ist, was nach einiger Zeit zu geschehen pflegt, in Wasser von 20° gelöst, so erhöht sich die Temperatur der Lösung um $1,5--2^{\circ}$.

Chinin. Krystallisirtes Chinin zeigte bei seiner Lösung in Weingeist von 16° eine Erniedrigung der Temperatur um $4--5^{\circ}$.

Wird dagegen eine gesättigte alkoholische Lösung von Chinin durch Wasser gefällt, so wird das Chinin in amorphem, zähflüssigem Zustande niedergeschlagen. Giesst man nun die überstehende Flüssigkeit ab, lässt den Niederschlag an der Luft erhärten, bringt denselben bei gelinder Wärme zur völligen Trockne und löst ihn nun in gepulvertem Zustande wieder in Weingeist auf, so findet, ungeachtet sich derselbe in Weingeist weniger leicht löst als das krystallisirte Chinin, doch eine leichte Erhöhung der Temperatur um $0,6--0,8^{\circ}$ Statt, während das krystallisirte Chinin eine Erniedrigung der Temperatur um nahezu 5° gezeigt hatte.

Das amorphe Chinin geht jedoch allmählig in den krystallinischen Zustand über und man muss daher den erwähnten Versuch anstellen, ehe dieser Uebergang sich vollzogen hat.

An die eben erwähnten Körper, welche bald in krystallinischem, bald in amorphem Zustande erscheinen können, reihen sich zwei chemisch nahe verwandte Stoffe, die Gallus- und die Gerb-Säure (Tannin) an, von welchen die erstere krystallinisch, die andere amorph ist. Es tritt nämlich bei der Lösung der Gallus-Säure in Weingeist eine Erniedrigung der Temperatur um volle 2° ein, während bei der Lösung der Gerbsäure in Weingeist oder Wasser eine Erhöhung derselben um $2--3^{\circ}$ Statt findet, nur dass bei der weingeistigen Lösung diese Erhöhung rascher eintritt und stärker ist, als bei der wässrigen.

Was ferner geeignet ist die Krystallisation zu hemmen oder zu erschweren, bringt ähnliche Wirkungen in Beziehung auf Wärmeentwicklung bei der Lösung hervor.

Bekanntlich verliert die Weinsäure durch Auflösung in Weingeist, wenigstens für einige Zeit, die Fähigkeit zu krystalli-

siren, und stellt, bis zur Syrupsdicke eingedampft, nach dem Erkalten eine bräunliche, durchscheinende, gummiartige Masse dar, welche sich nur langsam wieder in Weingeist löst.

Während nun bei der Lösung der krystallisirten Weinsäure in Weingeist der Thermometer von 15° bis auf 10° und darunter fällt, findet bei der Lösung der hievor erwähnten gummiartigen Säure, ungeachtet der Langsamkeit womit dieselbe erfolgt, eine leichte Erhöhung der Temperatur um etwa $0,5^{\circ}$ Statt.

Bei einem andern Versuche wurde die zur Syrupsdicke abgedampfte alcoholische Lösung der Weinsäure in Wasser aufgelöst, und nun abermals abgedampft. Nach dem Erkalten stellte sie eine dicke, schleimige oder gallertartige, durchscheinende Masse dar, welche bei ihrer Wiederauflösung in Wasser, eine Temperaturerhöhung von 1 bis $1\frac{1}{2}^{\circ}$ bewirkte.

Als eine andere Probe der erwähnten dickschleimigen Masse am folgenden Tage theilweise in krystallinischen Zustand übergegangen war, fand jetzt bei ihrer Lösung in Wasser eine Temperatur-Erniedrigung von $1-2^{\circ}$ Statt.

Aehnlich wie die Weinsäure verhält sich auch die Citronensäure.

Bei Lösung der krystallisirten Säure in Weingeist wurde eine Erniedrigung der Temperatur von anfänglichen 20° auf 8° wahrgenommen. Bis zur Syrupsdicke abgedampft, stellte sie nach dem Erkalten eine durchsichtige, dickliche, schleimige Masse dar, welche die Fähigkeit, zu krystallisiren, verloren zu haben schien, wenigstens im Verlaufe mehrerer Tage sich nicht krystallinisch umsetzte. Bei Zusatz von Weingeist zu dieser amorphen Masse stieg das Thermometer von 20° auf beinahe 21° .

Aehnliche Resultate erhält man durch Zusatz fremder Stoffe, welche die Krystallisation verhindern oder erlangsamen.

Werden gleiche Theile Zucker und Weinsäure in Wasser gelöst, und bis zur Syrupsdicke abgedampft, so stellt die Mischung nach dem Erkalten eine dickliche, bräunliche, durchscheinende Masse dar, welche bei ihrer Lösung in Wasser von 20° eine Erhöhung der Temperatur um $0,5-1^{\circ}$ ergab.

Als am folgenden Tage sich kleine Krystalle in einem übrig

gelassenen Theile der schleimigen Masse gebildet hatten, sank die Temperatur, bei der Lösung in Wasser, um 1^o, und nachdem die Krystallisation weiter fortgeschritten war, um 3^o.

Gleiche Theile Zucker und Tartarus natronatus, in Wasser gelöst, und hierauf zur Trockene abgedunstet, bildeten eine gummiartige, durchscheinende, bräunlich-gelbe Masse, welche durch Anziehung von Feuchtigkeit bald klebrig wurde. Als dieselbe, unmittelbar nach dem Austrocknen gröblich gepulvert, in Wasser von 15^o gelöst wurde, stieg der Thermometer auf 16^o, während die Lösung des krystallisirten Tart. natron. in Wasser ein Sinken der Temperatur um mindestens 3^o ergab.

Ein ähnliches Verhalten zeigte eine Mischung von gleichen Theilen Alaun und Zucker. Nachdem dieselbe in Wasser gelöst, und im Wasserbade fast bis zur Trockne abgedampft worden, bildete sie eine dicke, extractartige, braune, nach Caramel riechende und schmeckende Masse, welche an der Luft bald feucht wurde, und sich in Wasser von 16^o unter Erhöhung der Temperatur auf beinahe 18^o löste, während die Lösung des Alauns für sich allein, in Wasser von 15^o eine Erniedrigung der Temperatur um einen vollen Grad ergeben hatte.

Krystallinisches Eisenchlorid ergab bei seiner Lösung in Wasser von 15^o eine Erniedrigung der Temperatur um nahezu 4^o. Wird dasselbe mit gleich viel Zucker in Wasser gelöst, und im Wasserbade bis zu beginnender bräunlicher Färbung abgedampft, so bildet es nach dem Erkalten eine Masse von der Consistenz eines dicken Syrups, welche bei ihrer Lösung in Wasser von 15^o eine Erhöhung der Temperatur auf 17,5^o ergab.

Rohrzucker verliert bekanntlich in seiner Verbindung mit Kalk seine Krystallisirbarkeit, und stellt nach dem Abdampfen der wässrigen Lösung eine dicke, schleimige Masse dar, bei deren Auflösung in Wasser von 15^o der Thermometer auf 16^o und darüber stieg.

Zucker 2 Theile, mit arab. Gummi 1 Theil, in Wasser gelöst, und hierauf zur Trockne abgedampft, stellten eine feste, formlose, durchscheinende Masse dar, welche bei ihrer Auflösung

in kaltem Wasser eine Erhöhung der Temperatur um $0,5^{\circ}$ bis 1° zeigte.

Ebenso findet bei einer Mischung von Zucker mit Malz-Extract oder Süssholzsaft, wenn dieselbe in Wasser gelöst, zur Consistenz einer dicklichen, fadenziehenden Masse eingedampft worden, eine leichte Erhöhung der Temperatur um einen halben bis ganzen Grad Statt.

Wird durch die Beimischung eines nicht krystallisirbaren Stoffes die Krystallisirbarkeit nur beschränkt, nicht aber völlig aufgehoben, so findet bei der Lösung einer solchen Mischung in Wasser zwar eine Wärme-Absorption Statt, doch weniger bedeutend, als wenn der krystallisirbare Bestandtheil für sich allein gelöst worden wäre.

Als Beispiel dieser Art möge folgendes dienen: Tart. natron. 2 Theile und Gummi arab. 1 Theil wurden in Wasser gelöst, und hierauf bis nahe zur Trockne abgedampft. Die Masse war nach dem Erkalten fest, formlos, dabei jedoch nur halb durchscheinend, und Tropfen, welche vor dem Erstarren auf ein Glasplättchen gebracht worden waren, zeigten nach dem Festwerden krystallinische Bildung in Mitten der fest gewordenen Schleim-Masse. Bei der Auflösung in Wasser, welche unmittelbar nach dem Erkalten vorgenommen wurde, zeigte sich auch ein Sinken der Temperatur um $0,5^{\circ}$, welches allerdings gering ist gegen die Temperatur-Erniedrigung, welche beim Auflösen des Tart. natron. an und für sich Statt findet, welche mindestens 3° beträgt.

Als diese Masse am folgenden Tage noch mehr krystallinisch und undurchsichtiger geworden war, fand während ihrer Lösung in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur um 2° Statt.

Die natürlichen festen Fette sind zwar dem äusseren Ansehen nach formlos, bestehen aber in der That aus einer Mischung fester, krystallinischer Stoffe mit solchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind, woraus es sich auch erklärt, dass bei ihrer Auflösung in Aether oder Chloroform Wärme gebunden wird.

Aehnliches gilt von den Seifen, wenigstens den festen, als

krystallinischen fettsauren Natronsalzen, daher bei ihrer Lösung in Wasser oder Weingeist, ebenfalls Wärme verschwindet.

Die einzige wenigstens scheinbare Ausnahme, welche mir bis jetzt vorkam, ist der Borsäure-Weinstein, oder das Doppelsalz aus weinsaurem Kali und weinsaure Borsäure, welches zur Trockene eingedampft, eine amorphe, gummiartige Masse bildet, die sich aber dem ungeachtet unter Wärme-Absorbition in Wasser löst.

Ob dieses Salz jedoch als ein amorpher Körper, im eigentlichen Sinne des Wortes, zu betrachten ist, erscheint zweifelhaft. Denn einmal stellt dasselbe, durch Weingeist aus seiner wässrigen Lösung gefällt, ein anscheinend krystallinisches Pulver dar, dessen Form jedoch, wegen Kleinheit und leichter Zerfliessbarkeit seiner Theilchen, auch mit Hilfe des Mikroskops nicht näher zu bestimmen war.

Fürs zweite diffundirt eine wässrige Lösung von Borsäure-Weinstein sehr leicht und rasch durch Pergament-Papier, was sich aus der alsbaldigen Röthung von blauem Lackmuspapier jenseits des Dialysators ergibt, und gleichfalls dafür spricht, dass dieses Salz zu den krystallinischen und nicht zu den Colloid-Substanzen gehört.

Endlich äussern Stoffe, welche der Krystallisation anderer krystallinischer Körper hemmend entgegenwirken, wie Gummi arab. dieselbe Wirkung auch auf den Borsäure-Weinstein, wie nachstehender Versuch zeigt.

Gleiche Theile Borsäure-Weinstein und arab. Gummi wurden in Wasser gelöst, und hierauf im Wasserbade zur Trockene abgedunstet. Die erhaltene Masse war hart, weisslich gummiartig und löste sich, gepulvert, in Wasser von 16° unter Wärme-Entbindung bis auf nahezu 19° auf.

Als nach ein paar Monaten die übrig gebliebene Masse, welche inzwischen in einem verkorkten Gläschen verwahrt worden war, wiederum in etwas Wasser gelöst wurde, zeigte sich statt einer Erhöhung der Temperatur eine Verminderung derselben um 1° und darüber. Es scheint demnach die Masse, ungeachtet sie äusserlich unverändert erschien, eine Umlagerung ihrer kleinsten

Theilchen erfahren zu haben, welche der krystallinischen Anordnung einigermaßen zu vergleichen ist.

Als nun die Lösung abermals zur Trockene abgedampft worden, zeigte sich auf Zusatz von etwas Wasser wiederum eine Erhöhung der Temperatur um nahezu 3° .

Ueberdiess ist nicht sowohl das äussere Ansehen, ob deutlich krystallinisch oder anscheinend amorph, in dieser Beziehung massgebend als vielmehr die innere Struktur, indem z. B. Schwefelblumen und noch mehr Schwefelmilch, welche doch keinerlei krystallinische Form erkennen lässt, sich unter bedeutender Wärme-Absorption in Schwefelkohlenstoff lösen, während der amorphe Schwefel, welcher sich in seinem äusseren nicht oder kaum von der Schwefelmilch unterscheiden lässt, sich unter Wärme-Entbindung in Alcohol löst.

Ich glaube in Vorstehendem genügende Beispiele als Beweis dafür beigebracht zu haben, dass die Entbindung oder Bindung von Wärme bei der Lösung in indifferenten Flüssigkeiten, welche keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung verursachen, hauptsächlich in dem formlosen oder krystallinischen Zustande der Körper begründet ist, zumal derselbe Körper, je nachdem er sich in dem einen oder andern dieser beiden Zustände befindet, ein entgegengesetztes Verhalten zeigt, und sonst krystallinische Stoffe, durch Hemmung der Krystallisation, sich wie amorphe verhalten.

Suchen wir den Grund dieses verschiedenen Verhaltens zu erforschen, so ist zunächst folgendes in Betracht zu ziehen.

Bei jeder chemischen Verbindung, sei sie auch noch so wenig energisch, pflegt Wärmeentwicklung Statt zu finden. Als eine, wenn auch noch so lockere chemische Verbindung scheint aber die Lösung eines Körpers in einer Flüssigkeit betrachtet werden zu müssen, mit welcher er keine nähere chemische Verbindung eingeht, sondern nach deren Verdunstung er unverändert zurückbleibt. Wenn nämlich die Auflösung eines festen Körpers, eines Salzes z. B. in Wasser, nur in einem mechanischen Eindringen des Lösungsmittels in die Poren oder Zwischenräume der kleinsten Massetheilchen bestände, ohne dass einige, wenn auch noch so

schwache chemische Verwandtschaft dabei mitwirkte, so sieht man nicht ein, warum das eine Salz sich mehr, das andere weniger, ein drittes gar nicht sollte vom Wasser durchdringen lassen; warum das eine in warmem Wasser ungleich löslicher ist als in kaltem, während die Löslichkeit eines anderen durch die Temperatur wenig oder gar nicht beeinflusst wird; warum ferner von zwei, in Wasser ungefähr gleich löslichen Salzen, das eine sich auch in Weingeist löst, das andere nicht; warum endlich andere Salze von Säuren gelöst werden, nicht aber von Wasser u. s. w.

Aus der Annahme eines, wenn auch noch so niederen Grades chemischer Affinität, erklärt es sich denn auch, warum bei der Lösung amorpher Stoffe in den ihnen entsprechenden Lösungsmitteln, eine Erhöhung der Temperatur wahrgenommen wird.

Warum nun aber das entgegengesetzte Verhalten bei der Lösung krystallinischer Stoffe, bei welchen die chemische Affinität doch nicht minder wirksam ist?

Man glaubte früher dieses daraus erklären zu müssen, dass bei der Lösung krystallisirter Körper, namentlich Salze, in Wasser, eine Vergrößerung des Volumens Statt finde. So sucht z. B. Vauquelin* sowohl auf Grund theoretischer Ansichten, und besonders der, mit der Auflöfung krystallisirter Salze in Wasser verbundenen Wärme-Absorbtion, als durch direkte Versuche die Behauptung von Monge zu widerlegen, dass bei der Lösung einiger Salze in Wasser, eine Volumen-Verminderung Statt finde.

Ich habe jedoch in einem, schon vor längerer Zeit veröffentlichten Aufsätze** nachgewiesen, dass die Angabe Monge's dennoch begründet ist, indem ich fand, dass mit Ausnahme einiger Ammoniaksalze, bei der Lösung der meisten übrigen Salze in Wasser von 15°, eine mehr oder minder ausgesprochene Verminderung des Volumens Statt findet, was auch inzwischen von anderer Seite, und neuerdings namentlich von Valson*** be-

* Ann. de Chim. T. IV. p. 286.

** Ueber die ausdehnende Wirkung der Krystallisationskraft u. s. w. in Leonhard und Bronn's Jahrbuch für Mineralogie, 1852. S. 781.

*** Chem. Centralblatt 1872. Nro. 2. S. 31.

stätigt worden ist.* Wie reimt sich nun aber die Wärme-Absorbtion zusammen mit gleichzeitiger Contraction der Lösung?

Zur Beantwortung dieser Frage mag das Beispiel des Wassers, bei seinem Uebergange aus dem gefrorenen, in den flüssigen Zustand dienen.

Hiebei wird bekanntlich eine bedeutende Menge Wärme gebunden, während doch das Wasser bei 0° einen ungleich geringeren Raum einnimmt als das Eis. Diese grössere Dichtigkeit des Wassers, vergleichsweise zu dem Eise, kann jedoch, ohne der sinnlichen Anschauung offenbar zu widersprechen, nicht als eine absolute betrachtet werden, so fern nicht anders angenommen werden kann, als dass die Massetheilchen des gefrorenen Wassers nach gewissen Richtungen hin wenigstens, enger und fester mit einander verbunden sind, als die des flüssigen Wassers, wenn schon letztere im Allgemeinen eine geringere Entfernung unter einander haben als jene.**

Wenn jedoch die Molekular-Theile des Eises nach gewissen Linien und Flächen inniger und fester mit einander zusammenhängen als die des Wassers, so lässt sich, um das geringere spezifische Gewicht des Eises zu erklären, nichts anderes annehmen, als dass dessen Massetheilchen nach anderen Seiten hin ungleich lockerer zusammenhängen, oder Zwischenräume zwischen sich lassen.

Abgesehen von der Wahrscheinlichkeit, dass die Körper-Atome sich nicht unmittelbar berühren, sondern Zwischenräume

* Zu bemerken ist hierbei jedoch, dass bei mehreren Salzen, wie kohlen-saures und phosphors-aures Natron, kohlen-saures Ammoniak, wein-saures Kali-Natron, essig-saures Blei und einige andere, die bei der An-flösung in kaltem Wasser Statt findende Contraction bei erhöhter Temperatur sich in Expansion verwandelt. (S. meinen oben erwähnten Aufsatz S. 24.)

** Auch die beim Uebergange der Körper aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand Statt findende Wärmeentwicklung ist als ein Beweis dafür anzusehen, dass ihre Masse-Theilchen sich hiebei nach gewissen Richtungen enger an einander schliessen, oder verdichten, was auch daraus hervorgeht, dass die Körper bei diesem Uebergange in der Regel ein grösseres specif. Gewicht annehmen.

zwischen sich lassen, — wofür schon die Ausdehnung durch die Wärme spricht — so kommt bei den Krystallen noch der besondere Umstand in Betracht, dass sich dieselben nach den Fügungsklüften oder Blätterdurchgängen, viel leichter spalten und trennen lassen, als nach einer andern Richtung.

Diese Erscheinung beweist augenscheinlich, dass der Zusammenhang der Theile, nach der Richtung dieser Fügungsklüfte, ein weniger inniger ist, dass dieselben vielmehr hier nur lose an einander liegen, und sich wahrscheinlich grössere Zwischenräume zwischen den angrenzenden Krystallflächen befinden.

Bedenkt man aber, dass sich diese Trennung in kleinere krystallinische Theile ins Unendliche fortsetzen lässt, so erklärt sich wie die grössere Dichtigkeit der Masse, im krystallinischen Zustande, durch das Vorhandensein solcher Zwischenräume mehr oder weniger ausgeglichen, und bei einzelnen wie beim Eisen, sogar überwogen wird.

Einen weiteren Beweis für das Bestehen freier Zwischenräume im Innern der Krystalle, liefert der Umstand, dass die meisten aus wässriger Lösung anschliessenden Krystalle etwas Mutterlauge in sich einschliessen, welche erst allmählig aus denselben verdunstet. Anderemale jedoch geht dieses eingeschlossene Wasser erst bei höherer Temperatur, durch Zersprengen der Krystalle ab. Diese Decrepitation findet zuweilen erst bei so hoher Temperatur Statt, dass es schwer begreiflich ist, wie die Cohäsionskraft des Salzes der Tension des Wassers so lange widerstehen konnte.*

(Ein ähnliches Beispiel habe ich gelegentlich an Schwefelkrystallen beobachtet, welche aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff angeschossen waren.

Dieselben waren durchscheinend, glänzend, von lichtgrünlich-gelber Farbe. Als sie unter Wasser bis zu 100^o erwärmt wurden, entwichen häufige Glasblasen, welche einen deutlichen Geruch nach Schwefelkohlenstoff hatten, und durch eine Capillar-Röhre ausströmend, mit blauer Flamme brannten.

* Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. III. S. 36.

Nach diesem Auskochen zeigten die Krystalle, ungeachtet sie, der Mehrzahl nach, ihre frühere Form beibehalten hatten, ein sehr verändertes Aussehen, indem sie ihre Durchsichtigkeit und ihren Glanz verloren hatten, und dagegen undurchsichtig, matt geworden, und statt der früheren gelben Farbe mit leichtem Schein ins Grünliche, eine reine gelbe Farbe angenommen hatten. Ausserdem hatte sich ihr spezifisches Gewicht von 2,04 auf 1,996 vermindert. Da die Krystalle in demselben Gläschen, in welchem sie ausgekocht worden, geblieben und von einer Wasserschicht bedeckt waren, bis zur Zeit der Bestimmung ihres spezifischen Gewichtes, so ist diese Verminderung desselben von einem Eindringen der Luft in die entstandenen Ritzen und Sprünge nicht wohl herzuleiten.

Nachdem ein anderer Theil jener Krystallisation über 1 Jahr lang in einer einfachen Papierkapsel aufbewahrt worden war, zeigten dieselben noch ganz dasselbe Aussehen wie die frisch erhaltenen. Schon beim Zerkleinern derselben liess sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelkohlenstoff wahrnehmen, und als der obige Versuch mit denselben wiederholt wurde, zeigte sich ganz die gleiche Erscheinung, nämlich die Entwicklung zahlreicher, nach Schwefelkohlenstoff riechender Gasblasen, und dieselbe Veränderung in ihrem Aussehen, wie in ihrem spezifischen Gewichte. Sie scheinen daher den Schwefelkohlenstoff, welchen sie beim Krystallisiren in ihre Zwischenräume aufgenommen hatten, trotz seiner Flüchtigkeit, die lange Zeit über in sich zurückbehalten zu haben.)

In der Regel entweicht jedoch das in den Krystallen eingeschlossene Wasser schon kurze Zeit nachdem sie an der Luft gelegen waren, und wird durch Luft aus der Atmosphäre ersetzt. Eben solcher Luftgehalt wird aber auch bei Salzen beobachtet, welche, ohne vorher in Wasser gelöst worden zu sein, durch blosser Wärme geschmolzen wurden, und hiernach an der Luft erstarrten. Daher sieht man aus allen Salz-Krystallen, welche auch nur ganz kurze Zeit an der Luft gelegen waren, bei ihrer Lösung in Wasser, zahlreiche kleine Luftbläschen emporsteigen deren Entwicklung bis zur beendigten Lösung fort dauert.

Bei der Lösung amorpher Körper, wie Gummi arab. und dergleichen entweicht zwar auch hin und wieder ein Gasbläschen, welches im Innern eingeschlossen, und öfters schon äusserlich sichtbar war; allein die Luft-Entwicklung ist hier weit weniger gleichmässig als bei den Salz-Krystallen, die Bläschen häufig grösser, und in längeren, unregelmässigen Zwischenräumen sich entwickelnd.

Die bei Lösung der Krystalle in Wasser sich entwickelnden Gasbläschen rühren aber nicht allein von der, denselben äusserlich anhängenden Luft her, sondern diese ist, dem grössten Theile nach, in ihrem Innern enthalten, indem sie ihre Zwischenräume ausfüllt. Wenn daher auch das Salz zuvor gepulvert, und erwärmt wurde, um die äusserlich anhängende Luft zu verjagen, so bleibt darum die Entwicklung von Luftbläschen bei seiner Lösung doch nicht aus. Noch bestimmter lässt sich dieses nachweisen, wenn man die Krystalle in grösseren Stückchen oder gepulvert, mit einer gesättigten Lösung desselben Salzes übergiesst. Hier lässt sich nämlich zwar die, den Krystallen äusserlich anhängende Luft durch Umrühren und Schütteln entfernen; aber die in ihrem Innern enthaltene bleibt zurück, und entweicht erst dann, wenn man das Salz durch Erwärmung, oder durch zugegossenes Wasser zur Auflösung bringt.

Diese, im Innern der Krystalle enthaltene Luft scheint sich aber in einem, nach Art des Platinschwammes oder anderer fein poröser Körper, verdichteten Zustande zu befinden, da sie nach ihrer Entwicklung durch die Lösung, unter sonst gleichen Verhältnissen, einen grösseren Raum einnimmt, als so lange sie noch in den Krystallen eingeschlossen war.

Diese, im Innern des Krystalles befindlichen hohlen Räume machen es erklärlich, warum bei dessen Lösung, gerade wie beim Schmelzen des Eises, eine Verminderung des Volumens Statt finden kann, während doch die Massetheilchen aus einander treten, und darum einen grösseren Raum einnehmen würden, wenn nicht zugleich die freien Zwischenräume des Krystalles verschwänden, deren Raum sie ausfüllen. Man ersieht hieraus also die Möglichkeit, wie trotz dem Auseandertreten seiner Massetheilchen,

der schmelzende Krystall, wie das sich verflüssigende Eis, einen geringeren Raum einnehmen kann, als er im festen Zustande einnahm.

Auf den Thermometer aber übt die Lockerung des Zusammenhanges, oder das Auseinander-Treten der Molekular-Theile des Krystalles, den überwiegenden Einfluss, wie aus dem mehr oder minder bedeutenden Sinken der Temperatur bei seiner Lösung sich ergibt, während umgekehrt, bei der Krystallisation aus wässriger Lösung, in Folge der engeren Verbindung der Masse-Theilchen, Wärme frei wird, wenn auch dabei öfters eine Vermehrung des Gesamt-Volumens Statt findet, wovon ich in meinem oben erwähnten Aufsätze verschiedene Beispiele angeführt habe.

Mai 1873.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg](#)

Jahr/Year: 1874

Band/Volume: [30](#)

Autor(en)/Author(s): Duvernoy Georges Louis

Artikel/Article: [Zur Kenntniss des krystallinischen und amorphen Zustandes. 177-196](#)