

Original-Mittheilungen an die Redaction.

Zur Unterscheidung von Doppelsalzen und Mischkrystallen.

Von Ernst Sommerfeldt in Tübingen.

I. Barchet's Beobachtungen.

In dieser Zeitschrift veröffentlichte HOLLMANN¹ eine Abhandlung, die eine Reihe von heftigen Angriffen gegen die Resultate und die Abfassungsweise einer Arbeit von E. BARCHET² enthält; da Dr. E. BARCHET inzwischen leider gestorben ist, da andererseits BARCHET's Untersuchungen auf meine Anregung hin erfolgten und ich mich für den Inhalt derselben ebenfalls verantwortlich fühle, möchte ich als der Nächstbetheiligte in der strittigen Frage an BARCHET's Stelle diesen Angriffen nähertreten.

Die Versuche BARCHET's erkennt zwar auch HOLLMANN als „sorgfältig“ an und „ergänzt“ dieselben — nebenbei bemerkt handelt es sich dort nicht nur um Ergänzungen, sondern z. Th. um directe Nachprüfungen, wie die graphische Darstellung (p. 523) ohne Weiteres lehrt — aber „die experimentellen Daten BARCHET's“ sollen „das Gegentheil von dem beweisen, was er damit bewiesen zu haben glaubt“ (p. 518)³. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass dieser Gegensatz verschwindet, sobald HOLLMANN nicht nur die Versuche, sondern auch die Überlegungen ergänzt — d. h. die Versuchsergebnisse möglichst mittels der üblichen Nomenclatur ausdrückt. Es wird also der vermeintliche Gegensatz theoretischer Auffassungen auf einen blossen Gegensatz der Definitionen zurückgeführt werden, welche HOLLMANN in einer uns nicht zweckmässig erscheinenden Weise umgeändert hat.

¹ R. HOLLMANN, Über die Doppelsalze isomorpher Salzpaare. Dies. Centralbl. 1904. p. 513—527.

² E. BARCHET, Über die Beziehungen zwischen Mischkrystallen und Doppelsalzen. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 18. 377—408.

³ Im Text selbst angeführte Seitenzahlen beziehen sich, soweit nicht das Gegentheil ausdrücklich bemerkt ist, auf die unter ¹ genannte Arbeit HOLLMANN's.

Zunächst möge dasjenige Resultat von BARCHET's Untersuchungen, welches unabhängig von unseren „theoretischen“ Folgerungen ist, hier wiedergegeben werden. Da HOLLMANN die aus $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im Verhältniss 2:1 zusammengesetzten und ebenso die im Verhältniss 1:1 zusammengesetzten Zwischenkörper als Doppelsalze bezeichnet, so wurde die nahe liegende Frage, ob diese „Doppelsalze“ sich wie einheitliche Körper bei der Auflösung und Krystallisation verhalten, experimentell untersucht. Hierbei zeigte sich ein wesentlicher Unterschied beider Körperklassen: Einheitliche Körper können durch Umkrystallisiren von etwaigen Beimengungen befreit werden, die genannten „Doppelsalze“ hingegen weisen eine Erscheinung beim Umkrystallisiren auf, die man als „Unreinerwerden“ zu betrachten hat. Denn der synthetisch arbeitende Chemiker wird einen Stoff, der nur im Wesentlichen, aber nicht genau, die procentische Zusammensetzung des gewünschten Körpers besitzt, als unrein bezeichnen und ein Doppelsalz auch dann als unrein, wenn der verunreinigende Fremdkörper eine der Componenten ist und wird durch Umkrystallisiren reinere Producte zu erlangen suchen. Bei den HOLLMANN'schen „Doppelsalzen“ würden aber solche Versuche im Allgemeinen missglücken, der „Fremdkörper“ — d. h. in unserem Falle die eine Componente — würde sich sogar auf Kosten der Lösung in den Krystallen anreichern können.

Dieses Verhalten liess sich erst auf Grund der BARCHET'schen Löslichkeitsbestimmungen exact voraussagen¹ und wir drückten dasselbe so aus, dass wir in allen denjenigen Fällen, in welchen ein solches „Unreinerwerden“ sich nachweisen liess, nicht von einer Doppelsalzbildung sondern von Mischkrystallen sprachen. HOLLMANN empfiehlt allerdings eine andere Begriffsabgrenzung. Derselbe will trotz dieser Abweichung von dem genannten Verhalten einheitlicher Stoffe jene zwei Zwischenglieder der $(\text{Zn} = \text{Mg})\text{SO}_4$ -Mischungsreihe sowie zwei analoge der Alaune als Doppelsalze und gleichzeitig als Mischkrystalle bezeichnen (Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. 213); an anderer Stelle nennt er die ersteren Doppelsalze ohne weiteren Zusatz (Zeitschr. f. phys. Chem. **40**. 577), an noch anderem Ort (p. 520) legt derselbe diesen Körpern die Eigenschaften von „Doppelsalzen und event. hinzukommendem Isomorphismus“ bei.

Umgekehrt erhebt, streng genommen, BARCHET's Publication gar keinen weiteren Anspruch, als die einschlägigen Verhältnisse experimentell weiter ausgearbeitet zu haben, wodurch wir glaubten, die bisher üblich gewesene Definition des Begriffes „Doppelsalz“

¹ Zu vermuthen war dasselbe allerdings auch schon aus den Beobachtungen HOLLMANN's selbst (Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. 203 und 213, 1901).

als die zweckmässigere nachgewiesen zu haben. Letzteres ist natürlich nur unter Bezugnahme auf die Literatur durchführbar, ist also in der That ein „Autoritätsbeweis“, wie HOLLMANN sagt. Die Einwände gegen diesen werden wir später (p. 648) widerlegen. Wo BARCHET's Abhandlung dennoch mehr zu behaupten oder indirecte Angriffe gegen HOLLMANN zu enthalten scheint, hat dieses nur in einer Abkürzung der Ausdrucksweise seinen Grund, da beständige Wiederholungen unvermeidlich gewesen wären, wenn wir in jedem Satz die sich durchkreuzenden Definitionen hätten trennen wollen¹. Daher sind wir nicht so anspruchsvoll zu glauben, theoretische Beweise geführt zu haben, müssen aber eben deshalb die Behauptung HOLLMANN's (p. 519) zurückweisen, dass dieselben auf einer „unhaltbaren Voraussetzung begründet“ seien. Was HOLLMANN bekämpft, sind Definitionen, denen gegenüber nicht die Gegensätze haltbar oder unhaltbar, sondern zweckmässig oder unzweckmässig am Platze sind. Betrachten wir nunmehr unter diesem Gesichtspunkt die Zusammenfassung der Resultate HOLLMANN's (p. 527), so könnte zwar zunächst die Bestimmtheit frappiren, mit welcher derselbe die Behauptungen nebeneinanderstellt, dass „die aus [BARCHET's] Versuchen von ihm gezogenen Schlüsse nicht bindend sind“ und dass „die Versuchszahlen von BARCHET, sowie die eigenen Versuche des Verf.'s mit den theoretischen Betrachtungen [natürlich sind HOLLMANN's eigene gemeint, Verf.] übereinstimmen und die Existenz zweier Doppelsalze beim Salzpaar $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (rhomb.) bestätigen.“ Indessen nehmen wir hierzu folgende Stellung: 1. Abgesehen von den in diesem Abschnitt auseinandergesetzten Schlüssen, deren Richtigkeit wohl auch HOLLMANN nicht bestreiten wird, werden überhaupt keine irgendwie wesentlichen Schlüsse bei BARCHET aus den Versuchen abgeleitet. 2. Gegen die theoretischen Betrachtungen und Versuche HOLLMANN's erheben wir keine Einwände (abgesehen von den weiter unten p. 651 ff. zu besprechenden Ausnahmen) und halten dieselben z. Th. für sehr fördernd; auch wir erblicken in denselben nebst BARCHET's Versuchen einen Beweis für die Existenz stark ausgeprägter Krümmungen in der Wasserdampf-tensions-curve der Mischungsreihe und betrachten das hiermit zusammenhängende Kriterium für „HOLLMANN'sche Doppelsalze“ als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler erfüllt. 3. Andererseits wird derjenigen Bedingung für Doppelsalze, welche als die wesentlichste erscheint, nämlich sich in Bezug auf Lösung und Krystallisation wie einheitliche Körper zu verhalten, nicht genügt, von dem so-

¹ Wurde z. B. gesagt, dass die BARCHET'schen Versuche die Nichtexistenz von Doppelsalzen in der Mischungsreihe $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ beweisen, so würde die ungekürzte Ausdrucksweise lauten, dass die „HOLLMANN'schen Doppelsalze“ nicht im Sinne unserer Definition Doppelsalze sind.

genannten Umwandlungsfeld der Doppelsalze kann hierbei zunächst abgesehen werden: daher sind wir überzeugt, dass sich die von HOLLMANN empfohlene Ausdrucksweise nicht einbürgern wird. 4. Die Abweichung von der sub 3 genannten Bedingung geht sowohl aus den unserigen, als auch aus HOLLMANN's Zahlen hervor; auch die Möglichkeit durch andere graphische Darstellungen als die von uns gewählten eine mit Knicken behaftete Curve zur Interpretation der Löslichkeitsversuche zu erhalten, ändert unsere Behauptung 3 nicht um, sondern bestätigt lediglich die Richtigkeit der Beobachtungen.

II. Einzelheiten über Hollmann's Angriffe.

Die Grundanschauungen über die strittige Frage sind im vorigen Abschnitt erledigt, da jedoch HOLLMANN eine sich förmlich übersprudelnde Menge von speciellen Einwendungen nicht nur gegen den Inhalt sondern auch gegen die gewählten Literaturnachweise u. A. erhebt, so muss ich hierauf eingehen und glaube die Beanstandungen sämtlich als unberechtigt nachweisen zu können; ich behandle dieselben möglichst der Reihe nach. Zunächst beklagt sich HOLLMANN darüber, dass wir seine Behauptungen zu sehr verallgemeinern; wir sagten (N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 18. 387), derselbe begründe experimentell die Auffassung, dass in drei Mischungsreihen . . . Doppelsalze vorkommen, und dass analoge Verhältnisse wohl auch bei anderen Mischungsreihen zu erwarten seien. Diesen Passus citirt HOLLMANN und fährt fort: „es ist mir nicht bekannt, dass ich an irgend einer Stelle diese Erwartung ausgesprochen, geschweige denn experimentell zu begründen gesucht hätte.“ Es war aber der letzte Theil unseres Satzes auch gar nicht als Citat gemeint, was nach meinem Empfinden durch das Wort „wohl“ sowie auch dadurch, dass kein Citat angeführt wurde — was HOLLMANN mit Recht bemerkt —, genügend markirt ist. Das „geschweige“ HOLLMANN's verstehe ich nicht, denn ausgesprochen und in Erwägung gezogen wurde die genannte Auffassung schon vor HOLLMANN¹ (vergl. weiter unten p. 648), dagegen werden wir HOLLMANN's Leistungen erst vollständig gerecht, wenn wir in ihnen den ersten empirischen Begründungsversuch dieser Anschauung und die heuristische Grundlage weiterer Forschungen über dieselbe erblicken.

Wie angebracht es war, dass wir nicht bloss von den vier Mischungsreihen, welche HOLLMANN direct untersucht hat, sprachen, sondern die Frage als eine principielle behandelten, möge aus einer Bemerkung BECKENKAMP's² hervorgehen, welche derselbe einem Referat über HOLLMANN's Dampfspannungsarbeit als besonderen

¹ J. W. RETGERS, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. 497. (1889.)

² J. BECKENKAMP, Zeitschr. f. Kryst. 37. 523. (1903.)

Zusatz anfügt und die ich hier ungekürzt wiedergebe: „Anmerkung des Referenten [J. BECKENKAMP's] über die Doppelsalze von isomorphen Substanzen. Da Molecularverbindungen im Allgemeinen andere Symmetrieeigenschaften besitzen, als die Constituenten, so glaubt Ref. aus vorstehenden Beobachtungen den Schluss ziehen zu müssen, dass im reinen Kali-Eisenaun (entsprechend dann auch in den anderen Alaunen) mindestens drei Molecüle zu einer Gruppe vereinigt sind. Beim Kali-Eisenaun kann das eine Molecül durch ein Molecül Kalium-Aluminiumalaun ersetzt werden. Beim reinen Magnesiumvitriol muss die Gruppe mindestens aus sechs Molecülen $MgSO_4$ bestehen, von welchen zwei oder auch drei durch je ein Molecül ersetzbar sind.“

Also es hilft nichts, dass HOLLMANN sich selbst „einer jeglichen Verallgemeinerung dieses Resultats grundsätzlich enthalten“ hat (p. 514 Zeile 7), unsere Erwartung, dass dieselbe (wenn auch von anderer Seite) vollzogen werde, ist eingetroffen. Wenn aber HOLLMANN thatsächlich jeder Wunsch nach Verallgemeinerungen ganz fern gelegen hätte, so würde er den Anspruch, eine neue Classe von Körpern (Doppelsalze, die gleichzeitig Mischkrystalle sind) gefunden zu haben, überhaupt nicht erheben, sondern hätte sich mit einer einfachen Beschreibung seiner Beobachtungen begnügt, statt sogar im Titel einer Abhandlung¹ Körper, die bisher als Mischkrystalle allgemein bekannt waren, mit der Bezeichnung Doppelsalze zu belegen.

Ohne einer etwaigen eigenen Vertheidigung BECKENKAMP's vorgreifen zu wollen, möchte ich doch in folgender Hinsicht mich ganz auf BECKENKAMP's Partei stellen: Auch mir scheint die HOLLMANN'sche Bezeichnungsweise förmlich darauf hinzudrängen, auch innerhalb der anderen Mischungsreihen der Alaune Doppelsalze zu erwarten (also Doppelsalze von Doppelsalzen!). Zu dieser Erwartung soll man sich aber nach HOLLMANN's jetziger Meinung durch die Bezeichnung Doppelsalz nicht verleiten lassen, sondern hat andernfalls eine Polemik wegen „Missverständnisses“ zu erwarten; wozu aber überhaupt eine dem Missverständniss ausgesetzte Terminologie wählen! Dass die von HOLLMANN gefundenen Eigenthümlichkeiten der Dampfdruckcurven Besonderheiten in den übrigen Übergangscurven der Zustandsformen thermodynamisch bedingen, wird jeder mit den Grundbegriffen der physikalischen Chemie vertraute ohnehin gerne glauben; gewiss ist es dankenswerth, dass HOLLMANN dieselben näher untersucht hat, aber BARCHET's Arbeit liefert den Nachweis, dass die Bezeichnung Doppelsalz bereits nicht mehr passt, wenn man dieses doch ziemlich eng begrenzte Gebiet verlässt, aber noch innerhalb der Physikochemie bleibt. Es ist leicht, seinen Publicationen durch Umänderung der Terminologie

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 40. 577. (1902.)

den Schein einer besonderen Wichtigkeit zu verleihen, gerechtfertigt sind aber solche Umänderungen nur, wenn sie einen nicht zu engen Anwendungskreis haben. Begriffe, die man nicht anwenden soll, sind todgeborene Kinder und verdienen möglichst rasch begraben zu werden.

Diese Geistesproducte, bemerkt HOLLMANN, sind als „unbeabsichtigtes Resultat“ (p. 514 Zeile 7—12) entstanden, nicht wie BARCHET nach HOLLMANN'S Ansicht glaubt, auf Grund einer vorgefassten Meinung HOLLMANN'S¹. Wozu diese Empfindlichkeit! Vergebens suche ich eine Stelle in BARCHET'S Arbeit, in welcher das Misstrauensvotum einer vorgefassten Meinung HOLLMANN entgegengebracht wird, ich werde aber wohl mit der Annahme das Richtige treffen, dass HOLLMANN unsere Ausdrücke über die singulären Punkte (N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 18. p. 380 Zeile 14 u. a.) so aufgefasst hat, und muss allerdings zugeben, dass dieselben etwas zu kurz waren. Gemeint war folgendes: Singuläre Punkte lassen sich nur begrifflich, niemals aber absolut exact durch das Experiment von stetigen Curven, welche stark wellenförmig gekrümmt sind, unterscheiden; dass stark ausgeprägte Krümmungen in den HOLLMANN'Schen Fällen existiren, halten wir für erwiesen, wir sehen uns aber auch jetzt noch nicht gezwungen, scharfe Knicke nothwendigerweise zu zeichnen. Daher sagten wir wohl gelegentlich kurz, dass HOLLMANN glaube, singuläre Punkte erhalten zu haben, und bitten denselben, unsere Skepsis als gegen die Natur, die uns in diesen Mischungsreihen höchst complicirte Fälle darbietet, nicht aber gegen HOLLMANN'S Experimente gerichtet zu betrachten². Am besten scheint mir die Annahme den Thatsachen gerecht zu werden, dass bei sehr niedrigen Temperaturen die Mischungsreihe $(Mg = Zn)SO_4 \cdot 6H_2O$ eine Lücke besitzt und dass die von HOLLMANN ermittelten Curven langsamer mit der Temperatur sich ändern, als die von BARCHET untersuchten. Die Knickpunkte, welche der beschränkten Mischbarkeit entsprechen, werden daher annähernd, die Punkte der Verhältnissisotherme hingegen kaum mehr sich wiedererkennen lassen; ich erwähne diese Annahme nur, um dem Vorwurf vorzubeugen, unwahrscheinliche Dinge miteinander vereinigt zu haben, nicht weil ich dieselbe für bewiesen halte.

HOLLMANN befindet sich in dem Grundirrthum, anzunehmen, dass wir seine Experimente widerlegen wollten; wir beabsichtigten

¹ Entweder citire ich überhaupt wörtlich oder ganz frei, damit HOLLMANN nicht wieder auf den Gedanken kommt, etwas für ein Citat zu halten, worin nur das behandelt wird, was andere sich bei HOLLMANN'S Worten denken können.

² Auch die auf p. 518 Zeile 4 von HOLLMANN beanstandeten Äusserungen über die vermuthliche Stellungnahme ROOZEBOOM'S bitten wir als in diesem Sinne gemeint aufzufassen.

hingegen, das Erfahrungsmaterial zu erweitern, und zogen Einzelheiten aus den Arbeiten desselben nur insofern heran, als sie Beiträge zur Frage lieferten, ob Phasen von constanter oder variabler Zusammensetzung in den „HOLLMANN'schen Doppelsalzen“ vorliegen. BARCHET erwähnt, dass HOLLMANN bei den Schmelz- und Umwandlungspunktbestimmungen der Mischkrystalle nicht das Temperaturintervall untersucht habe, über welches sich diese Prozesse erstrecken; HOLLMANN erwidert: Durch die Existenz dieses Intervalles wird die Bestimmung der Anfangstemperatur nicht behindert (p. 514 drittletzte Zeile). Soll uns diese Bemerkung einen Ersatz bieten für die von uns vergebens gesuchten Zahlen? Beide Dinge haben kaum etwas miteinander gemein; die Intervallgrösse hätten wir deshalb gerne festgestellt gesehen, weil wir vermuthen, dass die „HOLLMANN'schen Doppelsalze“ nicht homogen schmelzen, wie Phasen constanter Zusammensetzung es thun müssten, mit den Anfangstemperaturen der Schmelzung können wir im Vergleich hierzu wenig anfangen, da diese nichts gegenüber den Dampfspannungsbestimmungen principiell Neues aussagen. Daher kam es uns auf eine „Kritik der dilatometrischen Messungen“ (ibid. Zeile 25) nach Erwähnung des analogen Umstandes auch nicht weiter an.

Wenn derartige Übergangscurven sich sowohl im Sinne der aufsteigenden als absteigenden Temperatur bestimmen lassen, ist es noch möglich, hieraus weitere Schlüsse zu ziehen¹ und in unserem Falle über die Grösse des Umwandlungsintervalls Vermuthungen auszusprechen, daher war eine kurze Andeutung, dass auch hierzu die HOLLMANN'schen Zahlen sich nicht verwerthen lassen, allerdings am Platze; der Grund, den HOLLMANN für diese Bemerkung annimmt, ist nicht der richtige.

Wie schwer es überhaupt ist, HOLLMANN es recht zu machen, möge daraus entnommen werden, dass derselbe mehrfach den Vorwurf erhebt, dass Citate von BARCHET unterlassen (p. 514 Zeile 12, p. 516 Zeile 24 u. a.) werden, wo aber citirt wird, da spricht derselbe von „Autoritätsbeweis“ (p. 527 Zeile 10). Wozu dieses böse Wort in der Zusammenfassung der Resultate anwenden, das klingt so hart, so stechend! Wo es sich um die Wahl neuer Bezeichnungen oder Umänderungen früherer handelt, muss man diese mit den herrschenden möglichst in Übereinstimmung zu bringen suchen, daher hätte HOLLMANN bereits in seiner ersten Publication den Begriff Doppelsalz kritisch discutiren sollen, er unterlässt das nicht nur, sondern, nachdem wir diese Lücke — und zwar ohne jede Polemik gegen HOLLMANN — auszufüllen suchten, verhöhnt uns derselbe noch durch die Bezeichnung „Autoritätsbeweis“.

¹ W. SCHWARZ, Beiträge zur Kenntniss der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Göttingen 1892. p. 11 und andere Abhandl.

Die Methode, nach welcher unser Beweis „hinfällig“ gemacht wird, ist nun bei HOLLMANN in allen Fällen die gleiche: Sobald wir einen Forscher nennen, welcher die von uns gewählte Terminologie eklatant zum Ausdruck bringt, führt uns HOLLMANN eine gelegentliche Äusserung desselben an, die sich der seinigen etwas nähert: wir suchten das Hauptresultat von 10 oder vielleicht 20 Arbeiten des betreffenden Forschers ins Auge zu fassen, um seine Definitionen uns nutzbar machen zu können, HOLLMANN kommt uns mit irgend einer Einzelheit in die Quere, und zwar werden Citate von RETGERS, ROOZEBOOM, NERNST benutzt.

Zunächst RETGERS: Hier genirt sich HOLLMANN nicht, durch eine Stelle uns angreifen zu wollen, welche durch die späteren Abhandlungen von RETGERS selbst ihre Berichtigung erfahren hat. RETGERS sagt vor¹ Beginn der Ausarbeitung seiner „Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus“ in der That noch: Es könnte der Fall vorkommen, dass . . . [sich] für die graphische Darstellung eine geknickte Gerade fände . . ., [indem] bei 50 Molecularprocent eine scharfe Knickung . . . vorkommen würde . . . Es wäre zu wünschen, dass man gerade diesen schwierigen Fällen eine eingehende Untersuchung widmete . . . Gewiss stimme ich diesem Wunsche RETGERS (den HOLLMANN [p. 517] ausführlicher citirt) bei; aber jetzt wollten wir ja von etwas ganz anderem reden, nämlich davon, in welcher Rubrik, unter welcher Bezeichnung wir derartige Untersuchungen unterzubringen haben, wenn wir nun darüber RETGERS genauer befragen wollen, müssen wir natürlich in seinen späteren Abhandlungen, etwa in der 27. oder 29. Studie, nachlesen, wo RETGERS nicht mehr unbestimmt von „könnte“ oder „wünschen“ spricht, sondern auf die fertigen Resultate seiner vollendeten Studien zurückblicken kann. Dort sagt nun RETGERS: „Erst in den letzten Jahren ist besonders durch „die DUFET'schen Untersuchungen, welcher Forscher den Beweis der „Continuität der Mischungen lieferte² . . ., allen Ansichten der „bevorzugten einfachen Mischungsverhältnisse ein Ende gemacht . . . „möchte ich durch meine Untersuchungen einigermaassen dazu beigetragen haben, diesen Irrthum endgültig zu beseitigen, so hoffe „ich keine überflüssige Arbeit gethan zu haben.“ In einer Anmerkung hierzu schreibt RETGERS auf der nämlichen Seite: „Leider

¹ Die von HOLLMANN citirte Stelle befindet sich in Zeitschr. f. phys. Chem. 3. 533; hingegen beginnen RETGERS' „Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus“ mit Studie 1 *ibid.* 4. 593. Die 29. Studie ist nahezu ausschliesslich einer Bekämpfung der später von HOLLMANN vertretenen Anschauung gewidmet, aus dieser (*ibid.* 16. 586) entnehme ich die citirte Schlussauffassung RETGERS.

² Hier muss erwähnt werden, dass DUFET gerade die $(Zn, Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$ -Mischungsreihe, um welche es sich in unserer Streitfrage handelt, eingehend untersucht hat [d. Verf.].

„kommt sie noch in allen jetzigen Lehrbüchern vor, sogar in der neuesten Auflage von GRAHAM-OTTO, wo zu lesen steht, dass Zn-Vitriol mit Mg-, Ni-, Co-, Fe-Vitriol zwar isomorphe Mischungen bildet, dass es aber auch gemischte Salze giebt, welche die einfachen Salze in einfachen Äquivalenten enthalten, wie 1 : 1 : 2 etc. Möchten solche Ansichten doch endlich aus den Lehrbüchern verschwinden und sich nicht von der einen Auflage in die andere hinüberschleppen.“ Diese Worte gebe ich so ausführlich wieder, nur um zu zeigen, dass HOLLMANN unsere richtigen Citate durch grundverkehrte andere angegriffen hat; ich verkenne nicht, dass die Versuche HOLLMANN's zu weiteren Prüfungen der Frage anregen. Oder würde etwa HOLLMANN sagen, RETGERS widerspreche eben sich selbst und die von ihm citirte Stelle sei die maassgebendere? Es scheinen mir die Worte „erst in den letzten Jahren“ doch gar zu deutlich!¹

Ähnlich verhält es sich mit den Citaten ROOZEBOOM's. Derselbe zeichnet das thermodynamische Potential einer continuirlichen (also lückenlosen) Mischungsreihe stets als eine stetige Curve, woraus wir schlossen, dass die von RETGERS in den vorigen Citaten ausgesprochenen Anschauungen auch von diesem Forscher im Wesentlichen getheilt werden; denn sicherlich kannte ROOZEBOOM die citirte Stelle oder eine der zahlreichen ähnlichen, und hätte gerade mit Rücksicht auf dieselbe auch ein Schema für den Fall, dass continuirliche Mischungsreihen auch noch Doppelsalze besitzen, aufgezeichnet, sofern er die Einführung einer solchen Nomenclatur für zweckmässig befunden hätte. Ob er den damals hierüber vorliegenden Versuchsdaten² mehr oder minder grosse Beweiskraft zuschrieb, kommt weniger in Betracht, da sich auch sonst unter den ROOZEBOOM'schen Typen der Mischkrystalle solche befanden, die damals noch nicht sicher nachgewiesen waren und die Aufstellung dieser Classen eben heuristisch wirken sollte.

Auch nimmt HOLLMANN mit Unrecht an, dass seine Fälle bei Aufhebung der von ihm erwähnten „Einschränkung“ (p. 518) Berücksichtigung gefunden hätten, denn ROOZEBOOM nennt ja diejenigen Autoren, deren Arbeiten etwa noch in Betracht kommen könnten, und es ist mir nicht bekannt, dass einer derselben (HEXCOCK, NEVILLE, CHARPY, LE CHATELIER) continuirliche Mischungs-

¹ Im Übrigen wollen wir uns nicht eines ebenso einseitigen Citirens wie HOLLMANN schuldig machen, vielmehr halten wir es für nothwendig, zu erwähnen, dass RETGERS an anderer Stelle sagt, auf einem so viel umstrittenen Gebiet wie der Isomorphielehre sei schon durch die Einführung zweckmässiger Definitionen etwas geleistet. Umgekehrt kann gesagt werden, es richten schlechte Definitionen auf diesem Gebiet leicht grossen Schaden an, und der abweisende Standpunkt RETGERS' erscheint minder scharf, wenn man ihn nur auf die Nomenclatur bezieht.

² HOLLMANN's Arbeiten erschienen wesentlich später.

reihen, welche gleichzeitig Doppelsalze besitzen, beschrieben hätte. Oder glaubt HOLLMANN vielleicht, dass ROOZEBOOM grundlos die von RETGERS bekämpfte Literatur fortgelassen und statt ihrer die dem Isomorphismus viel ferner liegende soeben genannte citirt hätte? Nein, sicherlich hat ROOZEBOOM die Zweckmässigkeit der auf voriger Seite genannten RETGERS'schen Ausführungen gut eingesehen!

Auch der Versuch HOLLMANN's, die schönen Experimente mit Hg J_2 — Ag J-Mischkrystallen zu unserer Widerlegung zu verwerthen, sind missglückt, da die Mischungsreihe dieser Salzpaare eine Lücke besitzt, für derartige Fälle ist es uns niemals in den Sinn gekommen, die Existenz wirklicher Unstetigkeitspunkte oder die Möglichkeit von Doppelsalzbildungen zu bestreiten (auch die Zusammenfassung der Resultate p. 408 ist so aufzufassen, indem dort nur davon geredet wird, dass selten derartige Doppelsalze existiren).

Citate aus NERNST's Werken werden in doppelter Hinsicht herbeigezogen, nicht nur um unseren „Autoritätsbeweis“ zu widerlegen — ich wiederhole hier HOLLMANN's Wort —, sondern trotz seiner Abneigung gegen solche sucht letzterer doch eine Gelegenheit, erstens Citate seines eigenen Namens zu citiren und zweitens seinerseits den „Autoritätsbeweis“ zu liefern, „dass man das Studium der Krystallformen nicht zu einem leitenden Princip der Forschung erheben dürfe“. Ja, sucht nach der Gelegenheit, denn, dass BARCHET von einem Gegensatz der Auffassungen NERNST's und HOLLMANN's spricht — wie letzterer meint —, kann ich nirgends finden; fasst aber HOLLMANN das Citat als Zeichen für unvollständige Literaturnachweise BARCHET's oder als Argument gegen seine Arbeit auf, so bemerke ich, dass wegen der ungefähr gleichzeitigen Fertigstellung der Publicationen beides nicht zutrifft, erst die nächste Auflage des NERNST'schen Lehrbuches würde eventuell in letzterem Sinne verwertet werden können.

Ob NERNST die gesammten Ausführungen HOLLMANN's — und wirklich bedingungslos — wiedergiebt, wird sogleich erörtert werden, zuvor jedoch eine kurze Bemerkung über den Anlass, aus welchem uns für den Satz, dass allzuviel Krystallographie nicht gut ist, der „Autoritätsbeweis“ geliefert wird. Als ein solcher Anlass wird BARCHET's Definition von HOLLMANN aufgefasst, welche letzterer mit den Worten citirt: [Man kann] „von Doppelsalzen in den Fällen sprechen, wenn eine aus zwei Einzelsalzen in stöchiometrischem Verhältniss constituirte feste Phase constanter Zusammensetzung ihre eigene charakteristische Krystallform besitzt.“ HOLLMANN lenkt ganz mit Unrecht — durch eigenmächtiges Gespertrucken der vier letzten Worte innerhalb des Citats — die Aufmerksamkeit auf den Schluss des Satzes. Die Worte „feste Phase constanter Zusammensetzung“ sind noch wichtiger und hätte

derselbe über diese das Lehrbuch von NERNST zu Rate gezogen, statt an dasselbe unfruchtbare Erörterungen über den Werth der Krystallographie zu knüpfen, so wäre er schwerlich in die Irrthümer verfallen, welche ich jetzt darlegen werde.

Bezüglich des von HOLLMANN aus unserer Definition gezogenen einzigen Schlusses, dass eine von den Componenten abweichende Krystallform „ein willkürliches Postulat“ sei, muss zuvor eingeschaltet werden, dass ein äusserst grosses Erfahrungsmaterial zu Gunsten dieser Forderung spricht, auch sei auf unser früheres Citat der Meinung BECKENKAMP's hingewiesen (p. 645), indessen brauchen wir das genannte Postulat nicht nothwendigerweise und es war dasselbe auch von BARCHET nur beiläufig erwähnt.

Nun lese ich über Phasen constanter Zusammensetzung in der 4. Auflage von NERNST's Lehrbuch p. 463: „Feste Stoffe (von „Mischkrystallen abgesehen) ändern im Gegensatz zu den gasförmigen und flüssigen Phasen bei einer Verschiebung des Gleichgewichts ihre Zusammensetzung nicht und nehmen insofern, als sie aus diesem Grunde nur Phasen constanter Zusammensetzung bilden können, eine exceptionelle Stellung ein.“ Ist nun $\frac{1}{2}\text{ZnMg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eine Phase constanter Zusammensetzung? Nein, denn wenn das Gleichgewicht zwischen dieser festen Phase und seiner gesättigten Lösung durch Concentrationsänderung der letzteren ein wenig verschoben wird, stellt sich dasselbe durch eine Änderung in der Zusammensetzung der festen Phase wieder her. Nach dem Inhalt der Klammer in NERNST's Satz ist also $\frac{1}{2}\text{ZnMg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ein Mischkrystall, eine feste Phase variabler Zusammensetzung. Kann überhaupt der Fall eintreten, dass in einer unbeschränkten Mischungsreihe zweier Verbindungen eine Phase constanter Zusammensetzung existirt? Das wäre denkbar, aber es ist noch für kein Salzpaar sicher nachgewiesen, dass der eutektische Punkt der Mischungsreihe¹ unabhängig von den äusseren Variablen wäre. Beim Salzpaar $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ existirt kein eutektischer Punkt auf der Verhältnissisotherme, dort sind also die Bedingungen für die Existenz einer Phase constanter Zusammensetzung sicher nicht erfüllt.

Wie drückt demgegenüber HOLLMANN die Sachlage aus? HOLLMANN sagt mit Bezug hierauf, dass (Zeitschr. f. phys. Chem. 37. 212—213, wörtlich wiederholt diese Zeitschr. 1904. p. 520) „ROOZEBOOM, sowie VAN'T HOFF, letzterer in Gemeinschaft mit VAN DEVENTER, REICHER, MEYERHOFFER u. A. an einer Reihe von Beispielen gezeigt haben, dass das Verhältniss der Salzcomponenten

¹ Natürlich ist das Wort „eutektisch“ in übertragenem Sinne zu nehmen, es scheidet sich auch bei diesem Punkt nur eine feste Phase aus; indessen ist diese übertragene Ausdrucksweise durch ROOZEBOOM bereits ganz geläufig gemacht worden.

in der Lösung sich von dem der Componenten im Doppelsalz selbst unterscheiden kann“, fasst dieses als analog zum Verhalten von $(\text{Zn, Mg})(\text{SO}_4)$ auf und folgert, dass es auch statthaft sei, $\frac{1}{2}\text{ZnMg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Doppelsalz zu bezeichnen. Aber ändert sich etwa bei einem einzigen der von ROOZEBOOM etc. untersuchten Doppelsalze die Zusammensetzung des Bodensatzes, wenn man eine zur Lösung nicht vollständig hinreichende Wassermenge demselben zugeibt? Denn dass bisweilen hierbei eine Spaltung des Doppelsalzes (z. B. beim Carnallit) stattfindet, kann hier ausser Betracht bleiben, weil auch nicht die leiseste Andeutung dafür besteht, dass Ähnliches bei den von BARCHET untersuchten Salzen erfolgt, und ferner weil man bei den Spaltungen der Doppelsalze doch wenigstens von einem labilen Gleichgewicht zwischen Lösung und Doppelsalz reden kann.

Dass sich u. A. auch bei Zusatz eines Fremdkörpers (als welcher z. B. auch eine Componente fungiren kann) zur Lösung des Doppelsalzes Gleichgewicht zwischen derselben und dem Doppelsalz selbst erzielen lässt, darauf brauchte wahrlich HOLLMANN nicht besonders aufmerksam zu machen. Nach diesem Paradigma könnte z. B. auch gefolgert werden, dass das von einer Petroleumlampe ausgesendete Licht identisch ist mit dem einer Natriumlampe; sage ich: bei spektraler Zerlegung erweist sich ja das Roth und Grün bei letzterer Lichtart als abwesend, so erwidert HOLLMANN: Aber gelb sind doch beide! Ebenso wie man unter Umständen von dem Unterschiede beider Lichtarten absehen wird, kann man natürlich auch in unserem Falle Definitionen sich ausdenken, die nur das Gemeinsame beider Körperclassen zum Ausdruck bringen, aber von einer wirklichen Übereinstimmung mit Doppelsalzen kann nur bei constant erstarrenden und constant aus Lösungen auskrystallisirenden festen Phasen gesprochen werden. Dass im Gegensatz hierzu der Gleichgewichtszustand sich verschiebt, wenn man $\frac{1}{2}\text{ZnMg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus wässriger Lösung auskrystallisiren lassen wollte, dürfte aus den jetzt so vollständig ermittelten Löslichkeitsverhältnissen der Stoffe evident hervorgehen.

Die HOLLMANN'sche Ansicht wird eben nur einem Theil der Erscheinungen gerecht und ebenso auch die graphische Darstellung derselben. Zur Erlangung einer „richtigen Vorstellung von den Löslichkeitsverhältnissen bei Doppelsalzen und eventuell hinzukommendem Isomorphismus“ stellt HOLLMANN zunächst die Löslichkeitsverhältnisse für den Fall der Existenz eines Doppelsalzes graphisch dar, welches nicht mit den Componenten isomorph ist und geht von dieser Figur zum Grenzfall der unbeschränkten Mischbarkeit über. BARCHET's Verfahren ist umgekehrt, aber genau ebenso richtig, BARCHET geht von dem Fall der gewöhnlichen Isomorphie aus und fragt, welche specielle Form muss die Verhältnisisotherme in dem Fall annehmen, dass innerhalb der

Mischungsreihe ein Doppelsalz (d. h. eine Phase constanter Zusammensetzung oder ein eutektischer Punkt) existirt.

Nun äussert HOLLMANN die Meinung, dass BARCHET die jetzt besprochene Stelle in HOLLMANN's früherer Arbeit übersehen haben müsse. Indessen war das nicht der Fall; auf dieselbe wurde deshalb nicht näher eingegangen, weil wir glaubten, dass erstens ohnehin niemand dieses HOLLMANN'sche Argument für beweisend halten werde, und dass zweitens eine Berichtigung HOLLMANN's, welche zwar direct nur einer anderen Arbeit galt, vielleicht auch auf diese Worte ausgedehnt werden könne. HOLLMANN sagt (Zeitschr. f. phys. Chem. 42. 597. 1903): „In einer früheren Abhandlung über die Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle habe ich für den Fall eines Maximums resp. Minimums der Spaltungscurve folgendes Concentrationsverhältniss . . . hingestellt: das Mischungsverhältniss ist in beiden coexistenten festen Phasen dasselbe, während es in der Lösung hiervon abweicht. Ich habe mich später davon überzeugt, dass dieser Fall nicht eintreten kann. Vielmehr muss bei gleichem Concentrationsverhältniss in den Mischkrystallen dieses auch in der gemeinsamen Lösung nothwendig dasselbe sein.“ Nun können ganz unabhängig von allen atomistischen Hypothesen Knickpunkte solcher Curven, welche eine Eigenschaft unbegrenzt mischbarer Substanzen als Function des Mischungsverhältnisses darstellen, wie Maxima oder Minima dieser Curven behandelt werden, es gilt das aus rein thermodynamischen Gründen; hingegen ist die Spaltungscurve allerdings nicht ohne Weiteres vergleichbar mit den für uns in Betracht kommenden. Dennoch genügt diese Stelle, um zu ersehen, dass HOLLMANN's Ansichten darüber stark schwanken, wann Mischkrystalle mit einer ihnen gleich in Bezug auf das Mengenverhältniss der Componenten zusammengesetzten Phase im Gleichgewicht sind; deshalb glaubten wir unsere Definitionen unabhängig von HOLLMANN formuliren zu können und erwarteten nicht, dass derselbe sich noch besonders rühmen werde dieses Vergleiches von Doppelsalzen und Mischkrystallen durch Erwähnung, „dass das Verhältniss der Salzcomponenten in der Lösung sich von dem der Componenten im Doppelsalz selbst unterscheiden kann“. Diese Meinung hängt mit einer bereits corrigirten Anschauung zusammen und scheint im Übrigen mir nur in Folge einer Nichtbeachtung des principiellen Unterschiedes zwischen vollständig heterogenen Gleichgewichten und zwischen denen der Phasen variabler Zusammensetzung entstanden zu sein.

Fragen wir nun schliesslich noch, wie es mit der von HOLLMANN hervorgehobenen Zustimmung NERNST's zu der Anschauung desselben steht, so ist zu beachten, dass NERNST das „hohe Interesse“¹ dieser Untersuchungen in dem Befund erblickt, „dass sich

¹ NERNST, Theoretische Chemie. 4. Aufl. p. 466.

auch Doppelsalze wie ein einheitlicher Krystall verhalten“. Durch das jetzt erweiterte Erfahrungsmaterial dürfte, wie schon mehrfach betont, gezeigt sein, dass in Bezug auf Lösung und Krystallisation das Verhalten dieser „HOLLMANN'schen Doppelsalze“ keineswegs das der einheitlichen Körper, vielmehr von dem der anderen Glieder der Mischungsreihe nicht principiell verschieden ist. HOLLMANN hatte es eben durch die Bestimmtheit, mit welcher er sich für die Bezeichnungsweise Doppelsalze entschied, erreicht, dass man das Problem dadurch für erledigt hielt und diesen Stoffen sämtliche Eigenschaften der Doppelsalze beilegte, während in Wirklichkeit nur eine sehr beschränkte Anzahl gemeinsamer Eigenschaften vorliegt. Die Bedingung und Voraussetzung, unter welcher NERNST Körper gleichzeitig als Mischkrystalle und Doppelsalze gelten lassen will, ist also in dem von HOLLMANN hierher gerechneten Falle des $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nicht erfüllt. Das hohe Interesse an dem etwaigen Auffinden dieser Körper, von welchem NERNST redet, bleibt natürlich bestehen.

Aus zwei Gründen haben diese Ausführungen eine vielleicht ungewöhnliche Länge angenommen: erstens, weil HOLLMANN's Einwände ausschliesslich Nebenpunkte, diese aber in grösster Ausführlichkeit behandelten, zweitens, weil diese Einwände in einer Zeitschrift erschienen sind, welche einen weiteren Leserkreis besitzt als diejenige, in welcher BARCHET's Arbeit abgedruckt war. Hinzuzufügen habe ich nur noch, dass zwar der Haupttheil, aber doch nicht der Gesamtinhalt der BARCHET'schen Arbeit mit den HOLLMANN'schen Beispielen in Berührung steht. Daher wäre es nur recht und billig gewesen, wenn HOLLMANN dieses auch angegeben und nicht bei demjenigen Leser, welchem nur die Arbeit des letzteren zu Gesicht kommt, den Anschein erweckt hätte, als seien sämtliche Resultate BARCHET's diesen Einwänden ausgesetzt. Wie gänzlich grundlos diese Einwände im Übrigen sämtlich sind, ist hier gezeigt worden.

Neue Funde von Versteinerungen der oberen Kreide in den Nordalpen.

Von Max Schlosser in München.

Mit 1 Textfigur.

Obere Kreideschichten kennt man von ziemlich vielen Orten in den bayrischen Alpen, jedoch erreichen dieselben nirgends eine besondere Mächtigkeit, ausser etwa in der Siegsdorfer Gegend, wo sie in vierfacher Ausbildung auftreten, als dunkle Mergel in Siegsdorf, Adelholzen etc., als hellgraue Pattenauer Mergel am Kressen-

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [1904](#)

Autor(en)/Author(s): Sommerfeldt Ernst

Artikel/Article: [Zur Unterscheidung von Doppelsalzen und Mischkrystallen. 641-654](#)