Studien über den Isomorphismus.

Von

Ernst Sommerfeldt in Tübingen.

Mit 4 Textfiguren.

Einleitung.

Bemerkungen zu Retgers' Definition des Isomorphismus.

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Retgers pflegt man als isomorph zwei Substanzen dann zu bezeichnen, wenn sie befähigt sind, Mischkrystalle in einem stetig variabelen Verhältniss mit oder ohne Lücke in der Mischungsreihe zu bilden. In der Regel wird bei der Anführung dieser Definition die Frage aufzuwerfen versäumt, ob die erwähnte Fähigkeit der Componenten unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist, und falls dieses verneint werden muss, auf welches Lösungsmittel die Retgers'sche Definition sich beziehe. Retgers selbst hat nahezu ausschliesslich mit wässerigen Lösungen gearbeitet, aber schon bei der Ausdehnung des Begriffes Isomorphismus auf organische Substanzen muss man sich von dieser Beschränkung frei machen. Neuerdings hat man auch Mischkrystalle, die bei Erstarrung aus einem Schmelzflusse sich bilden, eingehend untersucht und gefunden[1], dass manche Substanzen, die aus Lösungen vollkommen getrennt auskrystallisiren, gleichwohl durch Zusammenschmelzen sich zu Mischkrystallen vereinigen lassen.

In welche Schwierigkeiten man bei strengem Festhalten an Retgers' Definition gerathen kann, mag folgendes Beispiel

---

[1] Vergl. Hissink, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. 537—563. (1900.)

zeigen: Kaliumquecksilberchlorid und Kaliumzinnchlorür ($HgK_2Cl_4 + H_2O$ resp. $Sn_4K_2Cl_4 + H_2O$) (sowie die entsprechenden Ammonium-Mercuri- resp. Stannoverbindungen unter sich und mit den analogen Kaliumsalzen) besitzen vollkommen analoge Zusammensetzung, gleichen Wassergehalt und weisen in ihren geometrisch-krystallographischen Eigenschaften die bei isomorphen Substanzen gewöhnlichen Übereinstimmungen auf[1]. Beide nämlich krystallisiren rhombisch holoëdrisch, besitzen ähnliche Axenverhältnisse ($\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}7142 : 1 : 0{,}775$ für das Hg-Salz, $0{,}6864 : 1 : 0{,}7601$ für das Sn-Salz), auch entsprechen sich beide in ihrem Habitus. Gleichwohl wäre es nach Retgers' Definition ganz unstatthaft, dieselben als isomorph zu bezeichnen, denn der Versuch, Mischkrystalle zu erhalten, wird im Allgemeinen zu einer Fällungsreaction unter Abscheidung von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber führen.

Aber diese Reaction ist eine Ionenreaction und muss in allen Lösungsmitteln ausbleiben, in denen eine elektrolytische Dissociation nicht stattfindet. Es ist also sehr wohl möglich, und nach den bisherigen Erfahrungen sogar wahrscheinlich, dass, wenn man die Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln erfolgen lässt, diese Salze in der That Mischkrystalle zu bilden vermögen.

In vorliegender Arbeit ist der Versuch gemacht, an einer Reihe von anderen, vielleicht noch frappanteren Beispielen den Einfluss des Lösungsmittels auf die Mischkrystallbildung experimentell zu verfolgen.

I. Mischkrystalle, die sich aus einer ammoniakalischen Kupfersulfat- + Ammoniumsulfatlösung bilden.

a) Versuche über Entstehung und Wachsthum derselben.

Der folgende einfache Versuch lässt in sehr deutlicher Weise erkennen, in wie hohem Maasse es bisweilen von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist, ob aus einem Lösungsgemisch zweier Salze die letzteren getrennt oder als Mischkrystalle auskrystallisiren: Gesättigte wässerige Ammonium-

[1] Rammelsberg, Handbuch der krystallogr.-physikal. Chemie. 2. Aufl. 1881. 1. 276—278.

sulfatlösungen versetze man mit einer geringen Menge Kupfervitriol (etwa mit 1 Theil $CuSO_4 5H_2O$ auf 20 Theile $(NH_4)_2SO_4$) und füge der Lösung so viel Ammoniak zu, dass dieselbe deutlich danach riecht. Ist die Concentration an Ammoniumsulfat von der Sättigung nicht zu weit entfernt (der Ammoniakzusatz scheint infolge der Bildung complexer Molecüle die Löslichkeit des Ammoniumsulfats stark zu erhöhen), so kann man die Lösung an freier Luft der Verdunstung überlassen, ohne befürchten zu müssen, dass eine zu grosse Quantität Ammoniak entweicht. Nach wenigen Tagen scheiden sich tiefblau gefärbte Mischkrystalle aus, deren genauere Untersuchung zeigt, dass sie krystallographisch dem Ammoniumsulfat ausserordentlich nahe stehen. Macht man nun durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure die Lösung schwach sauer und filtrirt den Niederschlag von Krystallmehl, der sich dabei fast ausnahmslos infolge der durch den Säurezusatz bedingten Löslichkeitserniedrigung bildet, ab, so krystallisirt nunmehr vollkommen farbloses Ammoniumsulfat aus. Lässt man dabei die vorher in alkalischer Lösung entstandenen Mischkrystalle in der angesäuerten Lösung liegen, so wachsen dieselben weiter und werden von einer farblosen Zone reinen Ammoniumsulfats in paralleler Orientirung umhüllt. Dieser Umwachsungsvorgang beweist besonders deutlich, dass der tiefblaue Kern kein Doppelsalz, sondern wirklich ein Mischkrystall ist, der krystallographisch dem Ammoniumsulfat sehr ähnlich ist.

b) Physikalische Eigenschaften der Mischkrystalle.

Die zur näheren Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften tauglichen Mischkrystalle wurden theils, wie angegeben, durch Verdunsten der Lösungen an freier Luft, theils im Exsiccator über Natronkalk erhalten, letzteres Verfahren erwies sich im Allgemeinen als das zweckmässigere. Dieselben besitzen eine rein blaue Farbe, deren Intensität natürlich stetig veränderlich und abhängig von dem Kupfergehalt der Lösung ist. Es gelingt leicht, Mischkrystalle zu erhalten, die bedeutend intensiver gefärbt sind, als das Doppelsalz $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 6H_2O$. War die Lösung mit sehr wenig Kupfersulfat versetzt, so zeigen die entstehenden weit

blasseren Mischkrystalle einen ins Blaugrün hinüberspielenden Farbenton.

Im Übrigen habe ich in Bezug auf Spaltbarkeit und andere physikalische Eigenschaften der Mischkrystalle keine Abweichungen gegenüber dem reinen Ammoniumsulfat feststellen können. Man könnte im Hinblick darauf den Einwand machen, es seien die beschriebenen tiefblauen Substanzen gar nicht Mischkrystalle, sondern lediglich durch Mutterlaugeneinschlüsse gefärbte Krystalle von reinem Ammoniumsulfat. Den Versuch, dass in saurer Lösung eine farblose Hülle den blauen Kern umwächst, würden unsere Gegner dann daraus erklären wollen, dass die ammoniakalische Kupferoxydlösung sehr viel intensiver dunkelblau gefärbt ist, als die saure. Hiergegen spricht indessen schon die schöne und normale Ausbildungsweise der Krystalle, ausserdem erweist sich diese Annahme submikroskopischer Mutterlaugeneinschlüsse (denn u. d. M. lässt sich selbst bei den stärksten Vergrösserungen keine Inhomogenität erkennen) aus folgendem Grunde als unhaltbar: Nur bei nicht gar zu sehr beschleunigter Krystallisation entstehen die beschriebenen tiefblau gefärbten Krystalle, vollzieht sich aber z. B. die Krystallisation während der Abkühlung aus einer übersättigten Lösung, so sind die entstehenden grossen Krystalle farblos oder doch nur schwach gefärbt. Man kann aber nicht annehmen, dass unter diesen Umständen die Krystalle weniger Einschlüsse von Mutterlauge enthalten als bei langsamer Krystallisation; im Gegentheil wäre zu erwarten, dass dieselben um so reichlicher vorhanden sind, je schneller die Krystallisation erfolgt.

c) Geometrische Eigenschaften der Mischkrystalle.

Die farbigen Mischkrystalle werden von den auch für reines Ammoniumsulfat häufigen Formencombinationen (001) 0P, (110) ∞P, (010) ∞P$\breve{\infty}$, (111) P, (011) P$\breve{\infty}$, (021) 2P$\breve{\infty}$ begrenzt (vergl. Fig. 1), oft tritt ausserdem auch die Pyramide (112) $\frac{1}{2}$P auf.

Die Werthe für die Flächenwinkel stimmen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler überein mit denen des reinen Ammoniumsulfates, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	am reinen $(NH_4)_2SO_4$ beob.[1]	an Mischkrystallen aus NH_3-halt. $(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4$-Lösung, beob. Sommerfeldt
$110:1\bar{1}0$	121° 12′	121° 15′
$011:0\bar{1}1$	107 40	107 38
$021:0\bar{2}1$	68 39	68 43

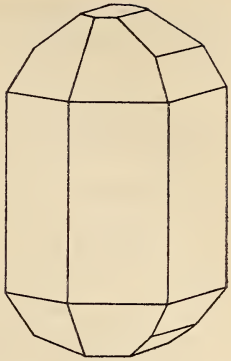


Fig. 1. Krystallform der Mischkrystalle, welche aus ammoniakalischer Ammoniumsulfat- + Kupfersulfatlösung entstehen.

Die Krystalle erreichen eine Grösse von ca. 6 mm und mehr, dieselben liefern am Goniometer tadellose Reflexe. Fast alle Individuen sind einfach, doch wurden auch Zwillinge nach (110) vereinzelt beobachtet.

d) Chemische Eigenschaften der Mischkrystalle.

Die in Wasser gelösten Mischkrystalle enthalten freies Ammoniak; man kann das qualitativ sehr einfach durch Titration z. B. mit sehr verdünnter Salzsäure unter Anwendung von p-Nitrophenol als Indicator erkennen. Leider macht die Anwesenheit des Kupfersulfats eine quantitative Bestimmung des Gehalts an freiem NH_3 nach dieser einfachen Methode unmöglich, indem seine Eigenfärbung einen unscharfen Farbenwechsel bedingt. Daher musste ich mich auf die Bestimmung des Gesammtgehaltes der Krystalle an Ammoniak beschränken, die in der gebräuchlichen Weise durch Destillation mit Kalk unter sofortiger Einleitung des Destillates in eine gemessene Quantität titrirte Salzsäure erfolgte, worauf der Überschuss von Salzsäure zurücktitrirt wurde.

Ausserdem wurde der Gehalt an Schwefelsäure und Kupfer gewichtsanalytisch festgestellt, der erstere in bekannter Weise durch Fällung mit Chlorbarium, der letztere dadurch, dass das Kupfersulfat in Nitrat und dieses durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt wurde.

Die Analysen wurden an zwei Sorten von Mischkrystallen ausgeführt, die — nach ihrer Färbung beurtheilt — wesent-

[1] Rammelsberg, Handbuch der krystallogr.-physikal. Chemie. 1881. p. 387.

lich verschiedene Gehalte an Kupfer erwarten liessen; die Versuche ergaben:

1. Kupferärmere Sorte von Mischkrystallen.

100 Theile Substanz enthalten Gewichtstheile von:

CuO	1,36	(äquiv. mit 2,73 $CuSO_4$)
NH_3	25,62	
SO_3	59,70	(äquiv. mit 2,73 $CuSO_4 + 71,47\ H_2SO_4$)

2. Kupferreichere Sorte von Mischkrystallen.

100 Theile Substanz enthalten Gewichtstheile von:

CuO	2,21	(äquiv. mit 4,44 $CuSO_4$)
NH_3	25,79	
SO_3	59,20	(äquiv. mit 4,44 $CuSO_4 + 69,80\ H_2SO_4$)

Aus diesen Analysenresultaten folgt besonders noch (was für das Spätere von Wichtigkeit ist), dass die in den Mischkrystallen enthaltene Kupferverbindung frei von Krystallwasser ist. Die Summe der Procentgehalte $CuSO_4 + NH_3 + H_2SO_4$ ergiebt nämlich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler 100 (99,82 in Beispiel 1; 100,03 in Beispiel 2).

e) Die chemische Constitution der in den Mischkrystallen enthaltenen Kupferverbindung.

Besonders interessant ist die Frage: Welches Kupfersalz verleiht nun eigentlich den Mischkrystallen ihre intensiv blaue Färbung? Dass nicht etwa direct Kupfersulfat in denselben enthalten ist, geht aus den analytischen und sonstigen Ergebnissen, die in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben sind, mit Sicherheit hervor; vielmehr weisen die Analysenresultate auf ein complexes Kupferammoniumsulfat als färbenden Bestandtheil hin, aber sie erlauben nicht ohne weiteres mit Bestimmtheit zu entscheiden, welches von diesen zahlreichen complexen Salzen in den Mischkrystallen enthalten ist. Ein kurzer Überblick über die Gesammteigenschaften der hier in Betracht kommenden schwefelsauren Salze des Cuprammoniums schränkt indessen diese Unbestimmtheit ein.

Die meisten Cuprammoniumsalze lassen sich von vier zwei-

werthigen basischen Radicalen ableiten[1], dem Cuproammonium $Cu_2 < \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}$, dem Cuprotetrammonium $Cu_2 < \begin{matrix} NH_3—NH_3 \\ NH_3—NH_3 \end{matrix}$, dem Cupriammonium $Cu < \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}$ und dem Cupritetrammonium $Cu < \begin{matrix} NH_3—NH_3 \\ NH_3—NH_3 \end{matrix}$. Zwar existiren einige wenige Cuprammoniumsalze, die Kupfer und Ammonium in den Verhältnissen 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 oder 1 : 6 enthalten, indessen brauchen dieselben hier nicht berücksichtigt zu werden. Nämlich unter denjenigen von den genannten Salzen, welche Cu und NH_3 im Verhältniss 1 : 3 oder 1 : 6 enthalten, sind überhaupt keine schwefelsauren Salze (sondern nur einzelne Haloide) bekannt. Sulfate, welche Cu und NH_3 im Verhältniss 1 : 1 oder 1 : 5 enthalten, sind zwar bekannt (vergl. l. c. p. 708 u. 713), bilden sich aber nur unter Bedingungen, die von den hier in Betracht zu ziehenden total verschieden sind; sie entstehen nämlich bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf trockenes $CuSO_4$.

Da andererseits die Cuproammoniumradicale deshalb unberücksichtigt bleiben dürfen, weil es sich bei unseren Experimenten ausschliesslich um Cuprisalze handelt und überdies die Cuproammoniumverbindungen farblos sind, bleibt nur zwischen den beiden Radicalen $Cu < \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}$ und $Cu < \begin{matrix} NH_3—NH_3 \\ NH_3—NH_3 \end{matrix}$ die Wahl. Nun besitzt aber die Verbindung $Cu < \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > SO_4$ weder die verlangte Farbennuance, da sie apfelgrün gefärbt ist, noch ein so intensives Färbungsvermögen, wie es der in den Mischkrystallen enthaltenen Substanz offenbar zukommt. Ausserdem bildet sich dieses Salz nur in höheren Temperaturen. Somit erscheint nur die Auffassung berechtigt, dass das fragliche Salz ein Cupriammoniumtetrasulfat ist, und zwar ist alsdann die Verbindung $CuSO_4 4NH_3 + H_2O$ die einzige in Betracht kommende. Dieses bekannte, dunkellasurblaue, rhombisch krystallisirende Salz genügt in der That allen Bedingungen, welche an die färbende Substanz der Mischkrystalle

[1] Vergl. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie. II. 2. 708. Stuttgart 1894.

zu stellen sind und steht auch mit den Analysenresultaten in gutem Einklang, was die folgende Tabelle zeigt:

Zusammensetzung der Mischkrystalle (in Gewichtsprocenten ausgedrückt).

1. Kupferärmere Mischkrystalle.

	Empirische Zusammensetzung	Berechnet als Mischkryst. von 3,87 % $CuSO_4 4NH_3$ und 96,13 % $(NH_4)_2SO_4$			Berechnet als Mischkryst. von 3,31 % $CuSO_4 2NH_3$ und 96,69 % $(NH_4)_2SO_4$		
		$CuSO_4 4NH_3$	$(NH_4)_2SO_4$	Summe	$CuSO_4 2NH_3$	$(NH_4)_2SO_4$	Summe
CuO . .	1,36	1,36	—	1,36	1,36	—	1,36
NH_3 . .	25,62	1,16	24,77	25,93	0,58	24,91	25,49
SO_3 . .	59,70	1,37	58,25	59,62	1,37	58,60	59,97

2. Kupferreichere Mischkrystalle.

	Empirische Zusammensetzung	Berechnet als Mischkryst. von 6,32 % $CuSO_4 4NH_3$ und 93,68 % $(NH_4)_2SO_4$			Berechnet als Mischkryst. von 5,39 % $CuSO_4 2NH_3$ und 94,61 % $(NH_4)_2SO_4$		
		$CuSO_4 4NH_3$	$(NH_4)_2SO_4$	Summe	$CuSO_4 2NH_3$	$(NH_4)_2SO_4$	Summe
CuO . .	2,21	2,21	—	2,21	2,21	—	2,21
NH_3 . .	25,79	1,89	24,13	26,02	0,95	24,37	25,32
SO_3 . .	59,20	2,22	56,78	59,00	2,23	57,34	59,57

Dieser Tabelle zufolge wäre zwar für das in den Mischkrystallen enthaltene Kupfersalz die Formel $Cu(NH_4)_2SO_4$ fast ebenso wahrscheinlich, indessen beweisen die früheren Betrachtungen genügend, dass diese Annahme unmöglich ist. Um dieselbe indessen auch auf rein analytischem Wege zu widerlegen, wären Mischkrystalle von einem höheren Kupfergehalt nothwendig; es gelang mir indessen niemals, dieselben in deutlichen Exemplaren zu erhalten.

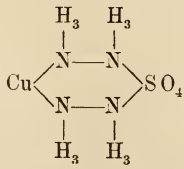
Es ergiebt sich nun unmittelbar die Frage: Handelt es sich bei unseren Mischkrystallen um einen echten Fall von Isomorphismus, oder liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie z. B. bei Salmiak und Eisenchlorid? Die Grenze zwischen isomorphen und anomalen Mischkrystallen ist nun den bisherigen Beobachtungen zufolge sehr scharf, und mit Recht betont Retgers[1], dass die anomalen festen Mischungen stets

[1] Retgers, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **9**. 399. (1892.)

durch eine Reihe auffallender Structureigenthümlichkeiten und besonders durch die Intensität der bei ihnen auftretenden optischen Anomalien sich deutlich abheben von den streng isomorphen und isopolymorphen Mischkrystallen.

Nun liessen sich niemals optische Anomalien an den blaugefärbten Ammoniumsulfatkrystallen nachweisen, vielmehr entsprach die Auslöschung stets vollkommen der rhombischen Symmetrie des Ammoniumsulfates und auch eine Feldertheilung, wie sie für fast alle anomalen Mischkrystalle anorganischer Substanzen charakteristisch ist, fehlte völlig. Eine weitere wichtige Stütze erhält diese Auffassung, dass unsere Mischkrystalle als echt isomorph zu betrachten sind, durch die im Folgenden beschriebenen Versuche mit Salmiak und Kupferchlorid. Diese beiden Substanzen bilden ebenfalls bei Krystallisation aus ammoniakalischer Lösung Mischkrystalle, die offenbar vollkommen analog denen der Sulfate und ebenfalls frei von optischen Anomalien sind. Hier jedoch ist das Fehlen der optischen Anomalien viel genauer festzustellen als bei dem Sulfat, und das vollkommen isotrope Verhalten der gefärbten Salmiakkrystalle (vergl. p. 56) ist noch beweiskräftiger als die ungestörte Auslöschung der gefärbten Ammoniumsulfatkrystalle.

Fasst man nun Ammoniumsulfat und Cupritetrammoniumsulfat als zwei im Verhältniss der Isodimorphie stehende Substanzen auf, die (wie alle isodimorphen Salze) eine Mischungsreihe mit Lücke bilden, so haben wir zu fragen, ob von einer chemischen Analogie zwischen beiden Substanzen die Rede sein kann. Schreiben wir, wie früher im Anschluss an die übliche Auffassung[1] geschah, dem Cupritetrammoniumsulfat die Constitutionsformel



. . . . . 0)

zu, so scheint diese Verbindung nicht die mindeste Analogie mit $(NH_4)_2SO_4$ aufzuweisen. Indessen lassen sich noch eine

[1] Vergl. Dammer, l. c.

Reihe anderer Formeln angeben; und da die Mischungsfähigkeit zweier fester krystallisirter Substanzen eine weitgehende chemische Analogie zur Voraussetzung hat, besitzt diejenige Constitutionsformel den grössten Anspruch auf Richtigkeit, die derjenigen des Ammoniumsulfats am ähnlichsten ist.

Schreiben wir nun die Formel des Cupritetrammoniumsulfates folgendermaassen:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H_4N \\ Cu{=}\underset{H_2}{N}{-}\underset{H_3}{N}{-}\underset{H_3}{N} \end{array} \Big\rangle SO_4 + aq. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

so erscheint in der That dieses Salz als analog zusammengesetzt mit

$$\begin{array}{l} H_4N \\ H_4N \end{array} \Big\rangle SO_4$$

indem nur ein Wasserstoffatom des Ammoniumsulfates durch die einwerthige Gruppe $Cu{=}\underset{H_2}{N}{-}\underset{H_3}{N}{-}$ ersetzt ist.

Auch die Formeln

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad NH_4{-}NH_3 \\ Cu{=}NH_2{-}NH_3 \end{array} \Big\rangle SO_4 + aq. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

oder endlich

$$\begin{array}{l} \overset{H_4}{N}{-}\overset{H_3}{N}{-}\overset{H_3}{N} \\ \qquad\quad Cu{=}\underset{H_2}{N} \end{array} \Big\rangle SO_4 + aq. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

die sich von einander, sowie von 1), nur durch die Vertauschung der stickstoffhaltigen Radicale unterscheiden, könnten angenommen werden. Auch die von Rammelsberg[1] vorgeschlagene Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} N{\equiv}H_4 \\ \quad\rangle SO_4 + aq. \\ N{=}(NH_4)_2 \\ \quad\backslash Cu \end{array} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

bringt eine für die Erklärung des Isomorphismus genügende Analogie mit Ammoniumsulfat zum Ausdruck. Dagegen würde die bisweilen ausgesprochene Vermuthung, dass das Salz als

[1] Rammelsberg, Krystallogr. Chemie. I. p. 433.

nahe verwandt dem Kupfervitriol aufzufassen sei, nämlich als ein $CuSO_4 + 5H_2O$, in welchem vier Molecüle Krystallwasser durch Ammoniak ersetzt seien, so dass $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ resultirt, schwer vereinbar sein mit den angegebenen Beobachtungen.

Wir haben hier also den interessanten Fall vor uns, dass die isomorphen Beziehungen eines complicirten complexen Salzes zu einem einfacheren einige Rückschlüsse auf die Constitution des ersteren selbst da zu machen erlauben, wo rein chemische Methoden zu versagen scheinen.

II. Mischkrystalle, die sich aus ammoniakalischer Kupfersulfat-Kaliumsulfat-Lösung bilden.

a) Entstehungsweise und krystallographische Eigenschaften derselben.

Sind die Mischkrystalle des Ammoniumsulfates und des complexen Kupferammoniumsulfates wirklich, wie oben bewiesen, isomorphe Mischkrystalle, so müssen auch Mischkrystalle von Kaliumsulfat mit demselben complexen Kupferammoniumsulfat existiren, denn der Retgers'sche Satz: ist eine Substanz mit zwei anderen isomorph, so sind auch diese beiden letzteren untereinander isomorph, ist als allgemein giltig zu betrachten.

In der That erhält man auf dieselbe Weise, wie oben für Ammoniumsulfat beschrieben wurde, Mischkrystalle aus kupfervitriolhaltigen ammoniakalischen Kaliumsulfatlösungen, jedoch sind diese Mischkrystalle weniger intensiv, immerhin aber sehr deutlich blaugrün gefärbt; Pleochroismus habe ich an denselben ebenso wenig wie an den ammoniumhaltigen Mischkrystallen beobachten können. Krystallographisch stehen die Krystalle in ihren geometrischen Eigenschaften dem Kaliumsulfat sehr nahe:

	an reinem K_2SO_4 beob. nach Rammelsberg[1]	an kupferhalt. Mischkrystallen beob. Sommerfeldt
$110 : 1\bar{1}0$	120° 30′	120° 33′
$011 : 0\bar{1}1$	106 32	106 27
$021 : 0\bar{2}1$	67 38	67 35

[1] Rammelsberg, Handb. d. kryst.-phys. Chem. 1881. I. p. 389.

Zwillinge und pseudohexagonale Drillinge nach (110) ∞P sind ausserordentlich häufig. Die Krystallindividuen konnten niemals in gleicher Grösse wie die entsprechenden des Ammoniumsulfates erhalten werden, vielmehr erreichten dieselben höchstens die Dimension von etwa 2 mm. Die optischen Eigenschaften entsprachen anscheinend vollkommen denen der rhombischen Krystalle, optische Anomalien waren also nicht wahrnehmbar.

b) Erhitzungsversuche.

Von einigem Interesse sind die Erscheinungen, welche die Mischkrystalle beim Erhitzen zeigen; dieselben lassen sich natürlich bei denjenigen, welche reich an Kaliumsulfat sind, innerhalb eines weit ausgedehnteren Temperaturintervalles verfolgen, als bei den vom Ammoniumsulfat sich ableitenden. Die letzteren schmelzen (und sublimiren z. Th.) bereits ehe eine beträchtliche Farbenänderung durch Temperaturerhöhung eingetreten ist. Diejenigen Mischkrystalle dagegen, welche Kaliumsulfat im Überschuss enthalten, färben sich beim Erhitzen zunächst grasgrün, dann weingelb und behalten diese Färbung auch nach erfolgter Abkühlung bei, ohne ihre physikalische Homogenität einzubüssen. Es hat also allem Anscheine nach eine Zersetzung der Kupferverbindung stattgefunden, jedoch so, dass das Zersetzungsproduct aus der festen Lösung nicht etwa ausgeschieden wurde, sondern demselben eine vollkommen dilute Färbung verlieh, die freilich völlig verschieden von derjenigen der ursprünglich vorhandenen Kupferverbindung war. Wurden die Mischkrystalle zu stark erhitzt, so decrepitirten dieselben heftig, was bekanntlich auch bei reinem Kaliumsulfat der Fall ist; es hängt das mit einer polymorphen Umwandlung des Salzes zusammen, eine Thatsache, die von Mallard[1] zuerst richtig erkannt wurde.

III. Mischkrystalle, die sich aus einer ammoniakalischen Kupferchlorid-Ammoniumchloridlösung bilden.

a) Krystallisationsversuche.

Nachdem die beschriebenen Ergebnisse für die Sulfate des Kupfers und Ammoniums resp. Kaliums festgestellt waren,

[1] Mallard, Bullet. soc. min. de France. 1882. 5. 214.

lag die Frage nahe, ob analoge Mischkrystalle auch unter den Chloriden möglich seien. Die Untersuchung gerade dieser Salze versprach besonders interessant zu werden, erstens deshalb, weil die Chloride der Alkalimetalle regulär krystallisiren und daher optische Anomalien der Mischkrystalle, falls solche überhaupt existiren, nicht verborgen bleiben können, zweitens aber deshalb, weil Ammoniumchlorid ein Körper ist, der auffallend viele Stoffe in fester Form zu lösen vermag, was Lehmann[1] und Retgers gezeigt haben[2].

In der That gelingt es nach einer Methode, die ganz analog der soeben für die Sulfate beschriebenen ist, blaugrün gefärbte Salmiakkrystalle aus einer wässerigen Salmiaklösung, die mit etwas Kupferchlorid und Ammoniak versetzt ist, zu erhalten.

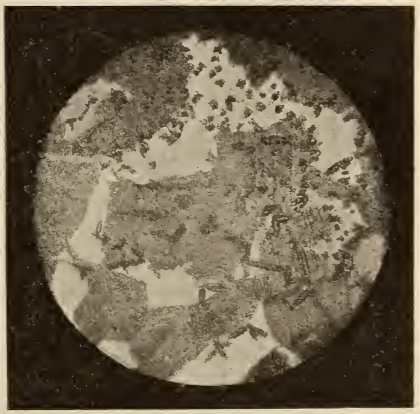


Fig. 2. Mischkrystalle aus ammoniakalischer Kupfer-Ammoniakchloridlösung erhalten.

Fig. 2 zeigt die bei der Verdunstung eines Tropfens der Lösung eintretenden Erscheinungen. Die grösseren zu keulen- oder sternförmigen Aggregaten angeordneten Individuen sind intensiv gefärbt, ausserdem entstehen farblose Salmiakskelette, die sich in bekannter Weise aus winzigen Subindividuen unter Bildung von gestrickten Formen aufbauen.

Man könnte nun vielleicht glauben, das die so entstandenen Krystalle identisch seien mit den von Lehmann aus einer neutralen Lösung der beiden Salze erhaltenen anomalen Mischkrystalle. Indessen genügt schon eine optische Untersuchung der Krystalle, um diese Meinung zu widerlegen. Diese anomalen Mischkrystalle Lehmann's verrathen durch intensive optische Anomalien ihre Verschiedenheit von echt isomorphen

---

[1] Lehmann, Molecularphysik. I. p. 427.

[2] Retgers, Zeitschr. f. physikal. Chemie. 9. 396. (1892.)

Mischkrystallen, die aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Krystalle dagegen verhalten sich vollkommen isotrop. Sehr überzeugend kann man diesen Unterschied durch folgendes Experiment beweisen: Man lasse zunächst die ammoniakalische Lösung eindunsten; nachdem man sich überzeugt hat, dass die Mischkrystalle nicht doppeltbrechend sind, neutralisire man die abfiltrirte Lösung mit Salzsäure; nunmehr scheiden sich lebhaft anomale Mischkrystalle aus, obgleich doch durch das

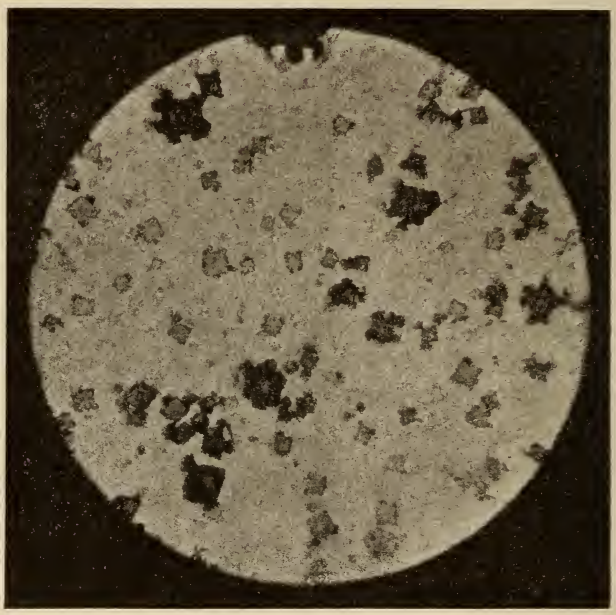


Fig. 3. Anomale Mischkrystalle von Salmiak und Kupferchlorid aus neutraler Lösung.

Hinzufügen der Säure der Gehalt an Salmiak vermehrt wurde und daher eher eine Verminderung von optischen Anomalien, falls solche vorher existirt hätten, zu erwarten gewesen wäre als ein Neuentstehen derselben. Auch zeigen die aus der neutralen Lösung erhaltenen Mischkrystalle die für anomale feste Mischungen charakteristische Feldertheilung (vergl. Fig. 3).

b) Krystallographische Eigenschaften der Mischkrystalle.

In krystallographischer Hinsicht stehen auch diese Mischkrystalle ihrem festen Lösungsmittel, dem Salmiak, sehr nahe;

dieselben weisen das Ikositetraëder (112) 2O2 als einzige Begrenzungsform auf und sind in derselben Weise, wie das bei reinen Salmiakkrystallen bekanntlich sehr häufig ist, verzerrt nach einer der dreizähligen Axen, so dass sie scheinbar einen hexagonal-rhomboëdrischen Eindruck machen. Die Flächen und Kanten des Ikositetraëders sind stets gerundet, so dass erstere nur unscharfe Reflexbilder am Reflexionsgoniometer liefern, zumal, da die erhaltenen Krystalle stets äusserst feinkörnig waren. Auch bei sehr lange fortgesetzter und verlangsamter Verdunstung des wässerigen Lösungsmittels gelang es mir, nur die Anzahl der Krystallindividuen, nicht aber die Korngrösse derselben erheblich zu steigern. U. d. M. erwiesen sich die Krystalle stets als vollkommen homogen, dilut gefärbt und frei von Pleochroismus.

c) Chemische Eigenschaften der Mischkrystalle.

Nicht nur die optischen, sondern auch die analytischen Ergebnisse, welche mit den Mischkrystallen erhalten wurden, liessen erkennen, dass dieselben mit den Kupferchloridsalmiakkrystallen Lehmann's keineswegs identisch sind, vielmehr freies Ammoniak enthalten. Es ergab sich nämlich folgende Zusammensetzung derselben:

	Empirische Zusammensetzung	Berechnet als Mischkrystall 1,63 % $CuCl_2 4NH_3$ und 98,37 % NH_4Cl		
		NH_4Cl	$CuCl_2 4NH_3$	Summe
Cu	0,51	—	0,51	0,51
Cl	65,91	65,26	0,57	65,83
NH_3	31,48	31,24	0,55	31,79

Der geringe Kupfergehalt der Mischkrystalle verhindert auch hier, ebenso wie früher bei den Sulfaten, aus den blossen Analysenresultaten für sich die chemische Zusammensetzung der in fester Lösung befindlichen Kupferverbindung mit völliger Genauigkeit zu bestimmen, indessen kann man zu eindeutigen Schlüssen über die Natur des in den Mischkrystallen enthaltenen Kupfersalzes durch eine Überlegung gelangen, die vollkommen analog der bei den Sulfaten angestellten ist. Von fast allen Cuprammoniumverbindungen, welche Sulfate liefern, sind nämlich auch Chloride bekannt und die Intensität der

Färbung ist bei homologen Gliedern der beiden Salzreihen annähernd die gleiche.

Von den beiden Verbindungen $CuCl_2 2NH_3$ und $CuCl_2 4NH_3$, zwischen denen (analog wie bei den Sulfaten) allein die Wahl bleibt, ist nun die letztere schon deshalb als viel wahrscheinlicher anzunehmen, weil ihr allein ein genügend intensives Färbungsvermögen zukommt. Sehr interessant ist übrigens die Existenz der von Ritthausen beschriebenen Doppelsalze $CuCl_2 2NH_3 2NH_4Cl$ und $Cu_2Cl_2 CuCl_2 4NH_3 H_2O$, welche derselbe von Kupferchlorür ausgehend darstellte. Die naheliegende Vermuthung, dass besonders das erstere Salz auch aus Kupferchlorid und Salmiak direct sich müsse darstellen lassen, konnte ich indessen nicht experimentell bestätigen, gleichwohl wäre es nicht völlig undenkbar, dass diese Doppelverbindung als ein specieller Punkt der Mischungsreihe — und zwar vielleicht in ihrem labilen Theil — aufzufassen ist.

Jedenfalls ist anzunehmen, dass das NH_4-Radical des Salmiaks entweder durch $Cu<\begin{matrix}NH_3-Cl\\NH_3-\end{matrix}$, oder durch $Cu<\begin{matrix}NH_3-NH_3-Cl\\NH_3-NH_3\end{matrix}$ isomorph vertreten werden kann.

Man könnte nun weiter fragen, ob analoge Mischungsreihen auch von anderen Ammonium- und Cuprammoniumsalzen gebildet werden, z. B. von den Nitraten oder den Carbonaten; es ist das nicht unwahrscheinlich, indessen wurden die Versuche auf diese Salzreihen nicht ausgedehnt, da die betreffenden reinen Cuprammoniumverbindungen noch zu wenig untersucht sind.

IV. Allgemeines über den Vergleich gewisser Mischkrystalle mit Adsorptionen.

Während es unter den isomorphen und isodimorphen Mischkrystallen solche giebt, welche in aller Strenge die thermodynamischen Eigenschaften physikalischer Gemische erfüllen[1], hat man die anomalen Mischkrystalle z. Th. passender mit Adsorptionen zu vergleichen, wie Bodländer (dies. Jahrb. Beil.-Bd. X) das zuerst gethan hat. In der That kann man

[1] Vergl. Sommerfeldt, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XIII. 434. (1901.)

z. B. die Adsorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff dazu benutzen, einen Vorgang, welcher der Bildung von Mischkrystallen sehr analog ist, sich zu construiren: Man denke sich eine äusserst kleine Palladiumelektrode in der Lösung eines Palladiumsalzes befindlich, welche durch Elektrolyse allmählich wächst; wird gleichzeitig während des Wachsthums entsprechend langsam nascirender Wasserstoff zugeführt, so erhalten wir eine einzige homogene Phase. Derartige „Adsorptionsphasen" besitzen aber im Allgemeinen andere physikalische Eigenschaften als physikalische Gemische, z. B. brauchen sie nicht die für die letzteren geltende Beziehung zwischen Bildungswärme und Dampf-(resp. Lösungs-)tension zu erfüllen. Bodländer hat (l. c.) eine Reihe von hierher gehörigen Fällen aufgezählt.

Die Frage, die wir nun aufstellen, ist die: Sind die soeben beschriebenen auffallenden Fälle von Mischkrystallen vielleicht ebenfalls dem Typus der adsorptionsartigen Mischkrystalle unterzuordnen? Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir einen besonders einfachen, aber — wie es scheint — gleichwohl bisher nicht beachteten Fall der adsorptionsartigen Mischkrystallbildung kurz untersuchen und mit den Resultaten, welche uns die Cuprammoniumverbindungen lieferten, vergleichen.

V. Mischkrystalle von Jod und Jodkalium[1].

Jod ist ein Körper, der sich vielen Stoffen unter der Bildung einer Adsorption beizumengen vermag. So hat Beckmann u. a. die interessanten Erscheinungen studirt, die bei der Adsorption des Jodes von organischen Stoffen entstehen, besonders bekannt ist die Adsorptionsfähigkeit des festen Benzols für Jod. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Benzols ist indessen dieses Beispiel äusserst unbequem für krystallographische Beobachtungen, dagegen sind die sehr leicht zu erhaltenden Mischkrystalle von Jod und Jodkalium für diesen Zweck weit geeigneter.

Dieselben bilden sich bereits, wenn man die beiden festen Stoffe nebeneinander legt (z. B. in ein Reagensglas

[1] Herr Prof. Bodländer machte mich mündlich auf die Existenz dieser interessanten Mischkrystalle freundlichst aufmerksam.

und durch einen dünnen Watte- oder Asbestbausch von einander getrennt). Nach einigen Secunden beginnen alsdann die Jodkaliumkrystalle sich gelb zu färben und zwar vorzugsweise an besonders exponirten Stellen. Hatte man ein Jodkörnchen auf einen grösseren Jodkaliumkrystall direct aufgelegt, so schreitet die Färbung von der Berührungsstelle aus längs der Oberfläche zu vorwärts und geht bei längerer Einwirkung in Braun allmählich über und dringt auch in das Innere des Krystalles ein. Dieses auffallende Verhalten des festen Körpers brachte mich anfänglich auf die Vermuthung, dass vielleicht die geringen Wassermengen, welche den Jodkaliumkrystallen bekanntlich ihre Durchsichtigkeit rauben, zu der Aufnahme des Jodes Anlass geben. Indessen besitzt Jodkalium, welches geschmolzen war und noch flüssig in einem Exsiccator in die Nachbarschaft eines Jodkörnchens gebracht wurde, nach der Erstarrung die Adsorptionsfähigkeit nicht minder.

Mischkrystalle, welche beträchtlichere Jodmengen enthalten als die soeben beschriebenen, ergeben sich aus der wässerigen Lösung beider Körper. Es scheiden sich, wenn man Lösungen von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, Mischkrystalle aus, welche vollkommen schwarz und undurchsichtig sind, wenn der Jodgehalt der ursprünglichen Lösung beträchtlich war, welche dagegen für geringere Jodconcentrationen eine braune, für noch geringere eine gelbe Färbung annehmen; zwischen diesen Farben zeigen sich alle Zwischentöne.

U. d. M. erweisen sich nun die einzelnen Krystallindividuen meistens als inhomogen und zusammengesetzt aus mehreren verschiedenen Schichten; oft bestehen sie aus einem dunklen würfelförmigen Kern, der von einer hellen Rinde in paralleler Orientirung umwachsen ist; oft wechseln hingegen zahlreiche dunkelfarbige Theile mit zwischengelagerten hellfarbigen ab, welche einzeln langgestreckte rechtwinkelige Parallelepipeda bilden und insgesammt zu Würfeln mit ungefähr gleichlangen Kanten durch Parallelverwachsung sich zusammenfügen (vergl. Fig. 4).

Offenbar hängt dieses Abwechseln der einzelnen Schichten innig zusammen mit der durch Adsorption bedingten Ent-

stehungsweise der Mischkrystalle und scheint dem Umstande zu entsprechen, dass das Wachsthum eines Krystalles nicht stetig, sondern sprungweise unter Aufhebung der in den Zwischenperioden zu Stande kommenden schwachen Übersättigungen vor sich geht, was wohl zuerst von Gibbs[1], später von zahlreichen Forschern behauptet worden ist. Bei diesen adsorptionsartigen Mischkrystallen lässt also die mikroskopische Untersuchung direct erkennen, dass es sich um Phänomene handelt, die auf die jedesmalige Oberfläche der

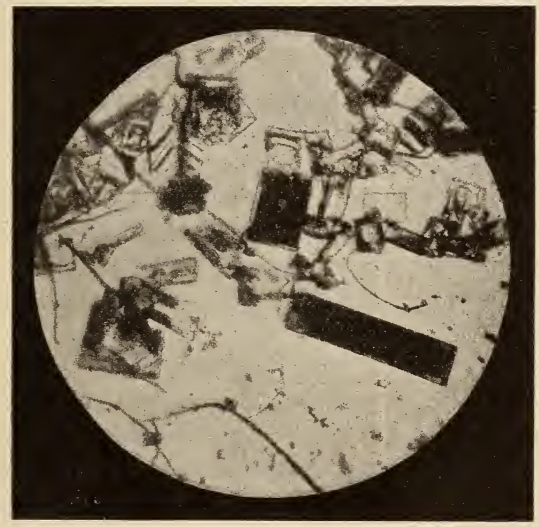


Fig. 4. Adsorptionsartige Mischkrystalle von Jod und Jodkalium.

Krystalle beschränkt waren, und dass der adsorbirte Stoff keineswegs die Fähigkeit besass, die gesammte sich ihm darbietende Schicht homogen zu durchdringen.

Die echt isomorphen Mischkrystalle kann man sich, zumal sie die thermodynamischen Gesetze physikalischer Gemische befolgen, auf diese Weise nicht entstanden denken; eine Zonarstructur kann bei denselben nur durch Veränderungen, welche das Lösungsmittel in seiner procentischen Zusammensetzung erleidet, veranlasst werden, oder durch beträchtliche

[1] Gibbs, Über das Gleichgewicht heterogener Stoffe. (1876.) p. 381 in der Ostwald'schen Übersetzung.

Schwankungen der äusseren Variabelen (Druck und Temperatur). Zusammenfassend können wir also sagen: Bei isomorphen Mischkrystallen schreitet das Wachsthum in Schichten von stets gleichbleibender procentischer Zusammensetzung fort, so lange die thermodynamischen unabhängigen Variabelen (Concentration der flüssigen Phase, Druck, Temperatur) als annähernd constant betrachtet werden dürfen, nur bei adsorptionsartigen Mischkrystallen kann unter diesen Umständen eine Zonarstructur zu Stande kommen.

Ein stetiger Übergang zwischen beiden Typen von Mischkrystallen scheint, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, nicht möglich zu sein, vielmehr zeigt unser Beispiel der Jod- und Jodkaliummischkrystalle, dass die Schichtenbildung adsorptionsartiger Mischkrystalle, wo sie zu erwarten ist, sich direct mikroskopisch nachweisen lässt, und dass, wenn dieselbe auch nicht an jedem einzelnen derartigen Krystallindividuum auftritt, sie sich dennoch oft genug zeigt, um die Zugehörigkeit der Mischungsreihe zum Adsorptionstypus sicherzustellen.

Das völlige Fehlen jeder Zonarstructur bei den oben beschriebenen Mischkrystallen, welche sich aus ammoniakalischen Kupferalkalisalzlösungen bilden, scheint mir im Zusammenhang mit den früher erwähnten Thatsachen hinlänglich zu beweisen, dass dieselben sich nicht dem adsorptionsartigen Typus von Mischkrystallen unterordnen, vielmehr als isodimorphe Mischkrystalle zu betrachten sind.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: 1902_2

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

Artikel/Article: Studien über den Isomorphismus. 43-62