Die anomalen Mischkrystalle.

Von

A. Johnsen in Königsberg i. Pr.

Mit 9 Figuren im Text.

Einleitung.

Wenn man isomorphe Mischkrystalle definirt als physikalische Gemische chemisch analoger und geometrisch ähnlicher Krystalle von gleicher Symmetrie, so lässt sich ihnen innerhalb des Bereiches fester Lösungen eine zweite Gruppe von Phasen gegenüberstellen, die der einen oder der anderen der obigen Bedingungen nicht zu genügen scheinen.

Von solchen Körpern, die man vorläufig als „anomale Mischkrystalle“ bezeichnen mag, soll das Folgende handeln.

Alle diejenigen Fälle aber müssen hier ausgeschlossen werden, in denen nicht Krystalle, sondern krystalline Aggregate oder amorphe Substanzen als Lösungsmittel auftreten; so die Aufnahme von Gasen durch Metalle, Thonerde, Eisenoxyd, pflanzliche und thierische Kohle, das Aufsaugen von Alkalien und von Farbstoffen durch Kohle, von Fuchsin durch Hydrophan, von substantiven Farbstoffen durch vegetabilische und animalische Fasern, ferner Lacke, Beizen, Jodstärke, gefärbte Präcipitate und ähnliche Erscheinungen, die man vielleicht sämmtlich als Adsorptionen bezeichnen und in einer dritten Gruppe vereinigen darf.

Die anomalen Mischkrystalle sollen hier in vier Classen vertheilt werden.

1. Salmiak-Mischkrystalle . . . . . p. 94
2. Massenisomorphe Körper . . . . . „ 123
3. Zeolith-Substanzen . . . . . „ 130
4. Dilut gefärbte Krystalle . . . . . „ 134

1. Salmiak-Mischkrystalle.

Die rothen „Eisensalmiakkrystalle“ wurden zuerst durch Scheele chemisch untersucht. Geiger[1] und Winkler[2] constatirten u. A. das Auftreten der Würfelform an den aus eisenchloridhaltigen Lösungen abgeschiedenen Salmiakkrystallen.

Später beobachtete O. Lehmann[3], dass sich in Salmiaklösungen, die mit Eisenchlorür, Manganchlorür, Cadmiumchlorid, Kupferchlorid, Kobaltchlorür oder Nickelchlorür versetzt sind, ebenfalls Mischkrystalle bilden — Wahrnehmungen, welche Retger's[4] bestätigte.

Mittlerweile war Roozeboom[5] dazu geschritten, die in den siebziger Jahren von Gibbs aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitete Phasenregel durch ein systematisches Studium heterogener Gleichgewichte zu verificiren. Den besonders fesselnden Fall des Auftretens sowohl von Doppelsalz wie von Mischkrystallen bot das ternäre Gemisch $FeCl_3$, NH_4Cl, H_2O dar. Roozeboom untersuchte dasselbe bei 15° C. Die Isotherme besteht aus drei Curven, welche, resp. $FeCl_3 . 6H_2O$, resp. $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$, resp. den Mischkrystallen zugehören (Fig. 1).

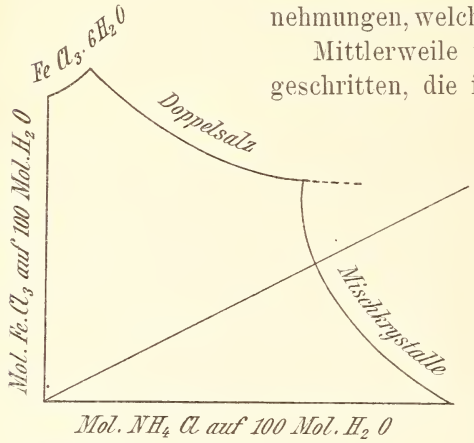


Fig. 1. (Nach Roozeboom.)

Die Curven repräsentiren trivariante Systeme, indem aus 3 Componenten 3—1 Phasen gebildet sind; den durch die beiden Schnittpunkte gekennzeichneten Systemen kommt natürlich ein Freiheitsgrad weniger zu.

---

[1] Repert. d. Pharmacie. **13**. 1822. p. 422.

[2] Ebenda. **67**. 1839. p. 155.

[3] Zeitschr. f. Kryst. **8**. 1883. p. 438, sowie Molecularphysik. I. 427. Leipzig 1888.

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie. **10**. 1892. p. 145 u. 550; **12**. 1893. p. 583.

[5] Ebenda. **11**. 1893. p. 167.

Die Zusammensetzung der Mischkrystalle variirt continuirlich mit derjenigen der flüssigen Phase, wie bei echten physikalischen Gemischen, doch kamen unerklärliche Unregelmässigkeiten hinsichtlich ihres Eisengehaltes vor, indem sich mitunter im Anfang die eisenreichsten Mischkrystalle ausschieden. Letztere enthielten bis 7 % $FeCl_3$ und eine Wassermenge, die etwa einem Hydrat $FeCl_3 . 4H_2O$ als beigemischter Substanz entsprechen würde.

Mohr[1] hat dann das Studium des gleichen Gemisches auf die höheren Temperaturen von 25°, 35°, 45° C. ausgedehnt; das Maximum des $FeCl_3$-Gehaltes der festen Lösung betrug bei diesen Temperaturen resp. 6,48 %, 4,43 %, 6,94 %. Der Wassergehalt entsprach dem von Roozeboom gefundenen.

In krystallographischer Hinsicht stellte Schröder van der Kolk[2] an den Mischkrystallen fest, dass die Würfelflächen in je vier ziemlich stark doppelbrechende Sectoren zerfallen, in deren jedem α sowie die Richtung der maximalen Absorption senkrecht zur zugehörigen Würfelkante liegt. Der Pleochroismus, orange bis feuerroth, ist ebenso wie die Doppelbrechung nach Mohr um so stärker, je schneller sich die Ausscheidung vollzog, nach Lehmann wird der Pleochroismus durch Zusatz von Salzsäure zur Flüssigkeit kräftiger gestaltet. Die Färbung ist zuweilen zonar. Roozeboom constatirte ein allmähliches Trübwerden der Krystalle, was Mohr nicht bestätigen konnte.

Alledem ist Folgendes hinzuzufügen: Die Krystalle sind im Allgemeinen nicht von ebenen Würfelflächen, sondern von gewölbten Vicinalflächen von Ikositetraëder-Lage begrenzt (Fig. 2).

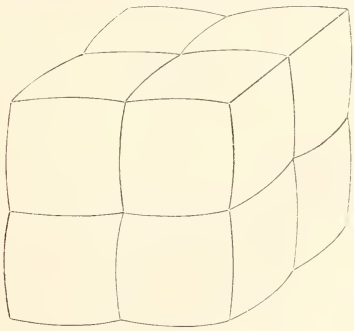


Fig. 2.

Aus Dünnschliffen geht hervor, dass es sich um sechs Anwachspyramiden von optisch negativ einaxigem Verhalten

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie. **27**. 1898. p. 209.
[2] Ebenda. **11**. 1893. p. 167.

handelt, die sich annähernd längs Rhombendodekaëderflächen gegeneinander abgrenzen. Pleochroismus ist nur an kleinen, schnell abgesetzten Individuen zu constatiren. Das Trübwerden erfolgt um so schneller, je eisenreicher die Krystalle sind, sehr eisenreiche sind zuweilen schon von vornherein undurchsichtig, ihre ursprünglich granatrothe Farbe geht dann nach einigen Tagen in gelbroth über. Durch längeres Erwärmen auf 40° C. werden die Krystalle trübe; Doppelbrechung ist dann höchstens noch längs den Diagonalen der Würfelflächen zu beobachten, die Auslöschung erfolgt hier nun oft annähernd parallel diesen Diagonalen.

Über die chemische und physikalische Beschaffenheit der eingelagerten Substanz sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. O. Lehmann vermuthet als färbende Substanz das Doppelsalz $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$, besonders wegen seines dem der Mischkrystalle ähnlichen Farbentones und Pleochroismus; Retgers denkt an das Hydrat $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ und erklärt das Trübwerden der Mischkrystalle aus der Umwandlung des ersteren in ein regelloses Aggregat obigen Doppelsalzes. Roozeboom vermuthet auf Grund seiner Analysen ein Hydrat $FeCl_3 . 4H_2O$ und meint, das Trübwerden könnte dem Entstehen einer regulären Modification dieses Körpers zugeschrieben werden.

Bald darauf stellte Schröder van der Kolk[1] thatsächlich ein reguläres Hydrat — nach seiner Meinung vielleicht $FeCl_3 . 4H_2O$ — dar, doch zeigte Mohr, dass es sich um ein Doppelsalz $2FeCl_3 . NH_4Cl . 4H_2O$ handle. Mohr erachtet die Wasserbestimmung der Mischkrystalle für unsicher und hält $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$ für die wahrscheinlichste Componente.

Dieses Doppelsalz wurde zuerst von Fritsche[2] erhalten — ebenso wie die analoge Kaliverbindung, die nach Nordenskjöld mit ersterem isomorph sein soll.

Später stellte Genth[3] dieses Doppelsalz sowie ein anderes dar, das anscheinend mit dem obigen $2FeCl_3 . NH_4Cl . 4H_2O$ ident ist.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie. **11**. 1893. p. 167.

[2] Journ. f. prakt. Chemie. **18**. 1839. p. 483.

[3] Ebenda. **71**. 1857. p. 164.

Lehmann[1] nennt das Salz rhombisch, spricht von zwei Pinakoiden (ich fand stets nur eines) und deutet gewisse Verwachsungen als zwillingsartig. Arzruni[2] bezeichnet die rhombische Symmetrie als fraglich.

Es soll daher dieses Doppelsalz zunächst genauer beschrieben werden.

Eine wässerige Lösung von NH_4Cl und etwas $FeCl_3 . 6H_2O$ scheidet beim Verdunsten im Allgemeinen immer eisenreichere Mischkrystalle aus, während sich zugleich die Lösung ebenfalls an Eisen anreichert, wobei sie ihrer Zusammensetzung nach längs der oben gezeichneten Isotherme (Fig. 1) hinwandert. Am ersten Schnittpunkt angelangt, liefert die Lösung neben den Mischkrystallen jenes Doppelsalz.

Scheiden sich von ersteren x, von letzterem y Krystalle aus, so können wir, von Curie's Vorstellungen ausgehend, sagen, dass $x(mA + nB + pC + \ldots) = y(m'A' + n'B' + p'C' + \ldots)$, wo A, B, C resp. A', B', C' die Capillarconstanten der Lösung gegenüber den verschiedenen Flächen der beiden Körper und m, n, p resp. m', n', p' die Flächengrössen darstellen.

Regelmässige Verwachsungen von Doppelsalz und Mischkrystallen konnten nicht beobachtet werden, obwohl man u. d. M. zuweilen gegenseitige Anlagerung bemerkt.

Eine zur Identificirung ausgeführte Analyse des Doppelsalzes ergab:

	gefunden	berechnet
% Fe	18,48	17,27
Cl	60,67	61,76

Die benutzte Menge betrug nur 0,2 g. Der Befund an Fe ist etwas zu gross, der an Cl zu gering; beides stellten auch Roozeboom und Mohr an ihren Analysen fest.

Das specifische Gewicht wurde in Methylenjodid = 1,99 bestimmt.

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}68472 : 1 : 0{,}70228$.

Beobachtete Formen {100}, {011}, {110}, {102}.

---

[1] Molecularphysik l. c.

[2] Physik. Chemie d. Kryst. p. 338. Braunschweig 1893.

Winkel	gemessen	berechnet
(110) : (1$\bar{1}$0)	68° 48′	—
(100) : (102)	62 51	—
(100) : (011)	90 3	90° 0′
(011) : (0$\bar{1}$1)	70 17	70 10
(011) : (102)	43 10	43 16
(011) : (110)	71 11	71 3
(110) : (102)	68 30	68 28

Die bei 3 mm Dicke granatrothen, etwas hygroskopischen Krystalle sind meist von oktaëderähnlichem Habitus (Fig. 3), zuweilen auch tafelig nach {100} oder nach {110}. Der pseudoreguläre Charakter fällt sofort auf; die Flächen {011} und {110} zeigen annähernd die Winkel des Oktaëders; {100}, {001}, {121} würden eine rhombendodekaëderähnliche Combination liefern (121 : 001 = 60° 6′, 121 : 1$\bar{1}$0 = 88° 30′ berechnet).

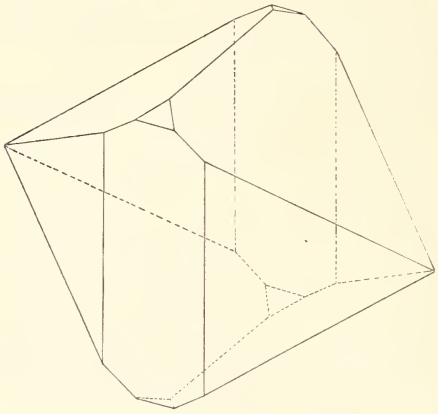


Fig. 3. $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$.

An Stelle obigen Axenverhältnisses ergiebt das analog aufgestellte Oktaëder a : b : c $= \sqrt{\frac{1}{2}} : 1 : \sqrt{\frac{1}{2}} = 0{,}70711 : 1 : 0{,}70711$.

Wie so häufig bei pseudosymmetrischen Körpern treten auch hier Zwillinge nach solchen Axen und Ebenen auf, die pseudosymmetrische Bedeutung haben.

1. Gesetz. Zwillingsaxe = [11$\bar{1}$], Zwillingsebene irrational (Fig. 4 a, b).

Winkel	gemessen	berechnet
(110) : ($\underline{1\bar{1}0}$)	0° 0′	0° 0′
(011) : ($\underline{0\bar{1}\bar{1}}$)	0 0	0 0
(0$\bar{1}$1) : ($\underline{01\bar{1}}$)	69 37	69 42
c : $\overset{\prime}{c}$	—	60 10

Wäre Zwillingsaxe die Normale von {121}, so betrüge (1$\bar{1}$0) : ($\underline{\bar{1}10}$) = 3° 0′.

Die Zwillinge sind tafelig nach den in ein Niveau fallenden {110}, Zusammensetzungsfläche ist z. Th. eine Ebene aus der Zone der Zwillingsaxe (s. in der Figur die gestrichelten Linien), im Übrigen zeigen die Individuen eine unregelmässige gegenseitige Durchkreuzung, wie aus der elliptischen Polarisation, dem Richtungswechsel der oscillatorischen Streifung, sowie aus der Flächenvertheilung (s. Figuren, untere Hälfte) zu schliessen.

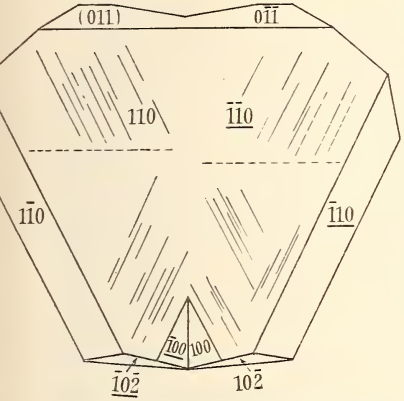


Fig. 4a. $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$.

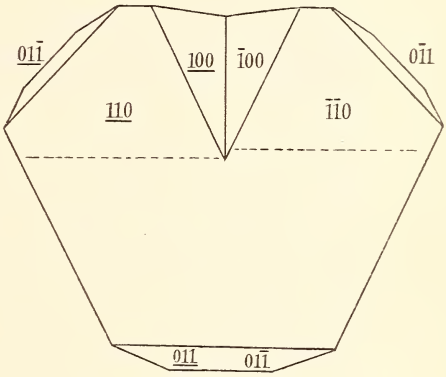


Fig. 4b.

Durch diese Zwillingsbildung können vier zweizählige Symmetrieaxen entstehen, welche neben den bereits vorhandenen ă und ć den sechs regulären zweizähligen Axen entsprechen.

Die Zwillingsbildung lässt sich nicht auf eine rationale Zwillingsebene (mit irrationaler Axe) zurückführen, analog wie die Staurolithzwillinge nach der Pyramide nicht auf eine rationale Axe.

2. Gesetz. Zwillingsaxe [10$\bar{1}$], Zwillingsebene irrational (Fig. 5).

Winkel	gemessen	berechnet
(102) : ($\bar{1}$00)	25° 34′	25° 41′
(110) : (0$\bar{1}\bar{1}$)	1 21	1 23

Diese Zwillinge, welche übrigens oft mit den obigen combinirt sind, sind oktaëderähnlich ausgebildet; die Individuen durchwachsen sich unregelmässig. Es werden hier diejenigen

beiden Richtungen, welche neben der Makroaxe den regulären vierzähligen Axen entsprechen, zu zweizähligen Symmetrieaxen.

Die Zwillinge lassen sich auch definiren durch die rationale Zwillingsebene {101} mit irrationaler Axe.

Optische Axenebene // {001}; $\bar{b} = c$, anscheinend spitze Bissectrix. Die optischen Axen treten durch {110} aus:

$2Ha_{Na}$	68° 25′	um $\bar{b}$; in Öl vom Brechungsindex $1{,}4694_{Na}$,
$2Ha_{Li}$	66 35	$1{,}4721_{Li}$ gemessen.

Falls dieses Doppelsalz den Salmiakkrystallen nach Art isomorpher Mischungen beigemengt wäre, müsste sich das specifische Gewicht jedes Mischkrystalls aus seinem Eisengehalt berechnen lassen. Die Dichte einer kleinen Portion Mischkrystalle, die sich gleichzeitig aus heisser Lösung abgeschieden hatten (theoretisch sollen sämmtliche Individuen einer Krystallisation verschiedene Zusammensetzung haben), wurde = 1,58, dasjenige der reinen aus harnstoffhaltiger Lösung abgesetzten Salmiakwürfel = 1,51 (nach Playfair und Joule = 1,53), dasjenige des Doppelsalzes = 1,99 gefunden, in den Mischkrystallen 9,94 % $FeCl_3$, d. i. 17,59 % Doppelsalz; hieraus ergiebt sich die Dichte der Mischung = 1,58, also genau gleich dem gemessenen Werthe.

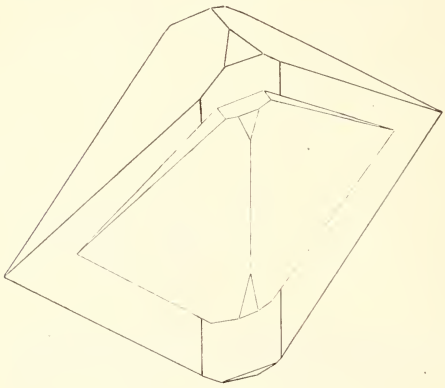


Fig. 5. $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$.

Zur weiteren Entscheidung der Frage wurden drei kleine nacheinander aus heisser Lösung ausgeschiedene Portionen Mischkrystalle analysirt; es wurde jedoch der Wassergehalt wegen der Ungenauigkeit dieser Bestimmung nicht direct ermittelt, statt dessen auf eine möglichst genaue Chlor- und Eisenbestimmung abgezielt und hieraus Ammonium- und Wassergehalt berechnet. Chlorbestimmung erfolgte durch Titration mit Silbernitrat und Zurücktitriren mit Rhodanammon.

wobei das in der Lösung befindliche Eisenoxydnitrat als natürlicher Indicator fungirte; das Eisen wurde als Oxyd gewogen.

Reihenfolge der Krystallisation	I	II	III
Specifisches Gewicht	1,560	1,563	1,566
Cl, bestimmt	64,88	64,34	64,45
Fe, bestimmt	1,81	2,93	2,29
NH_4, berechnet aus Obigem	31,16	29,80	30,46
H_2O, als Differenz gefunden	2,15	2,93	2,80
H_2O für $FeCl_3 . 4H_2O$ als Einlagerung berechnet	2,33	3,76	2,95

Man ersieht aus obiger Tabelle, dass der Wasser- zum Eisenchloridgehalt nach Analyse I und III recht genau im Molecularverhältniss 4 : 1 steht; die Abweichung in II beruht vielleicht auf einem Analysenfehler, $FeCl_3 . 5H_2O$ oder $FeCl_3 . 3H_2O$ als beigemischte Substanz würde in obigem Wassergehalt bereits eine Änderung von über 1 % verursachen. Die Übereinstimmung obiger Analysen mit solchen von Roozeboom und von Mohr lässt mechanische Lösungseinschlüsse als wenig wahrscheinlich erscheinen. Ob nun ein Hydrat $FeCl_3 . 4H_2O$ oder ein entsprechend hydrirtes Ammoniumeisenchlorid eingelagert ist, lässt sich natürlich aus Analysen nicht entnehmen. Erstere Annahme erscheint schon deswegen begründeter, als eine Mischung von Doppelsalz und einer der Componenten bisher höchst selten festgestellt ist. So hat Hollmann[1], nachdem er van't Hoff's Vermuthung bestätigt, dass die Maximaltension eines Hydrates durch isomorphe Beimischung in jedem Falle erniedrigt wird, gezeigt, dass die Tensionsisothermen (20° C.) der Salzpaare

Eisenalaun—Thonerdealaun (2 : 1) und

$MgSO_4 . 7H_2O$ — $ZnSO_4 . 7H_2O$ (2 : 1 sowie 1 : 1)

Maxima darstellende Spitzen aufweisen; letztere entsprechen also Phasen, welche durch Zusatz der einen wie der anderen Componente eine Tensionserniedrigung erfahren, sind mithin ungemischte Phasen, d. h. hier Doppelsalze. Thatsächlich zeigen sie einfache Molecularproportionen (s. die Ziffern in den obigen Klammern). Diese Doppelsalze gehen nach beiden Richtungen in ähnlich zusammengesetzte Mischungen continuirlich über, auch in krystallographischer Hinsicht. Bei dem letzteren Salz-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie. 37. 1901. p. 203.

paar stellt überdies die Curve zwischen den zwei Doppelsalzen Mischungen dieser dar.

Später constatirte Hollmann[1], dass auch die Spaltungscurven an denselben Stellen Unstetigkeiten aufweisen. Freilich lässt auch die oft etwas abweichende Zusammensetzung mancher Doppelsalze, wie z. B. des Dolomit, des Arsenkies und auch unseres $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$ jenen Fall als möglich erscheinen[2].

Beimischung von $FeCl_3 . 2NH_4Cl . H_2O$ aber dürfte nach obigen Analysen trotz der Übereinstimmung in Farbe und Dichtigkeit ausgeschlossen sein.

Es ist kaum ersichtlich, wie man hier der Beantwortung der Frage nach der beigemischten Substanz näher kommen kann. Änderung der Verflüchtigungstemperatur des Salmiaks infolge der Beimischung lässt sich nicht feststellen, da erstere beim Salmiak nicht ausgeprägt ist. Fände sich eine Flüssigkeit, in der Chlorammon schwer löslich ist, Eisenchloride aber relativ leicht, so könnte der Vertheilungssatz angewendet werden — freilich mit zweifelhaftem Erfolg.

O. Lehmann beobachtete[3], dass auch aus eisenchlorürhaltiger Salmiaklösung doppelbrechende Würfel entstehen; sie waren schon Berzelius[4] bekannt.

Aus schwach salzsaurer, mit $FeCl_2 . 4H_2O$ versetzter Lösung erhielt ich kleine doppelbrechende Rhombendodekaëder; die Untersuchung von Dünnschliffen zeigte, dass es sich hier nicht, wie bei Alaunen, Granaten u. A., um Spannungen handelt, die von der Flächenbegrenzung abhängen, sondern dass auch diese Kryställchen aus sechs optisch negativ einaxigen Theilen bestehen, deren optische Axen je einer vierzähligen Symmetrieaxe parallel laufen.

Hieraus scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass die eingelagerte Substanz nicht dem regulären System angehört.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie. **40**. 1902. p. 577.

[2] Loewinson-Lessing hat vor einiger Zeit Ähnliches für die Plagioklasmischungen vermuthungsweise ausgesprochen.

[3] Molecularphysik. p. 429.

[4] cf. Gmelin-Kraut, Handbuch. **3**. 1875. p. 377.

Da die anscheinend farblosen Mischkrystalle stark mit dem sich in der Lösung bildenden Eisenoxydhydrat verunreinigt waren, erschien eine quantitative Analyse durchaus zwecklos. Es lässt sich daher auch über die beigemischte Substanz nichts vermuthen.

$FeCl_2$ bildet nach Senarmont[1] hexagonale Tafeln.

$FeCl_2 . 4H_2O$ ist von Schabus[1], Scacchi[1] und mir gemessen. Monoklin.

Axenverhältniss $\grave{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}1946 : 1 : 1{,}6354$ (Schabus).

	Schabus		Scacchi	Johnsen	
	gem.	ber.	gem.	gem.	ber.
(111) : (1$\bar{1}$1) . . .	76° 0′	—	—	75° 27′	75° 24′
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) . . .	95 50	—	95° 30′	95 45 *	—
(111) : ($\bar{1}$11) . . .	73 40	73° 21′	—	—	—
(111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) . . .	50 0	51 8	—	—	—
(001) : (100) . . .	—	69 24	—	—	—
(100) : (111) . . .	—	46 12	—	—	—
(100) : ($\bar{1}$11) . . .	—	60 27	—	—	—
(001) : (111) . . .	53 50	53 25	53 10	53 11	53 9
(001) : ($\bar{1}$11) . . .	75 27	—	76 1	76 4 *	—
(011) : (0$\bar{1}$1) . . .	—	—	—	74 54 *	—
(011) : (110) . . .	—	—	—	50 15	50 3

Meine Krystalle waren tafelig nach {001} und häufig polysynthetisch verzwillingt nach dieser Fläche,

	gemessen	berechnet
($\bar{1}$11) : (1$\bar{1}\bar{1}$)	27° 40′	27° 52′
(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	74 0	73 38

Farbe blaugrün; optische Axenebe ⊥ {010}. Pleochroismus an 1 mm dicken Tafeln auf {001} // $\grave{a}$ farblos, // $\bar{b}$ hellblaugrün. Spec. Gew. = 1,96. Spaltbarkeit // {001} und // {$\bar{1}$11}.

Trübung bei ca. 40° C.

Die Analyse der mit etwas $Fe(OH)_3$ verunreinigten Krystalle ergab 35,95 % Cl (ber. 35,68) und 29,01 % Fe (ber. 28,14).

Eine dem $FeCl_2 . 2KCl . 2H_2O$ analoge Ammoniumverbindung konnte ich nicht erhalten; dagegen krystallisirte einmal ein bisher unbekanntes Doppelsalz $FeCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$ aus, welches sich jedoch später nicht wiederherstellen liess.

---

[1] Rammelsberg l. c. p. 259.

Es ist isomorph mit dem unten analysirten Nickelsalz, woraus man wohl auf obige Formel schliessen darf.

Monoklin $\grave{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}0348 : 1 : 0{,}7066$, $\beta = 89^0\,40'$.

	gemessen
(110) : ($\bar{1}$10)	88° 35′
(110) : (001)	89 46
(111) : (001)	44 25
($\bar{1}$11) : (001)	44 25

Die Krystalle sind würfelförmig nach {001} und {110}; {111}, {$\bar{1}$11}, {101}, {$\bar{1}$01}, {011} sind nur selten vorhanden und dann klein und matt; es liessen sich daher hinsichtlich der positiven und negativen Pyramide keine Winkelunterschiede feststellen, infolge dessen ist obiger Verticalaxenwerth nicht genau.

Häufig sind Zwillinge nach {110}; (110) : ($\bar{1}\bar{1}$0) = 3° 1′ gemessen, 2°50′ berechnet. Winkel der ungleichnamigen Elasticitätsaxen in {001} = 1° 45′ gemessen, 1° 25′ berechnet (für rhombische Symmetrie; vergl. unten).

Häufig sind ferner Zwillinge nach {111} oder {$\bar{1}$11}, die sich auch künstlich infolge einfacher Schiebungen leicht durch Pressen herstellen lassen (vergl. das Nickelsalz).

Optische Axenebene scheinbar genau // {001} oder ⊥ {110}: $\grave{a} = \mathfrak{a}$, $\bar{b} = \mathfrak{c}$.

$2H_a = 88^0\,3'$ um $\bar{b}$ in Öl ($n_{Na} = 1{,}4694$, $n_{Li} = 1{,}4721$) gemessen, Axenaustritt beobachtet durch {110}; Dispersion in keiner Weise bemerkbar. Die optischen Axen stehen also fast genau senkrecht zu {110}; es erinnert dies an den Perowskit und den Boracit, wo sie ca. ⊥ {100} stehen, während sonst die optischen Eigenschaften die Pseudosymmetrie der geometrischen oft nicht zu theilen scheinen. Doppelbrechung stark.

Spec. Gew. 1,46. Trübung bei ca. 105° C.

Winkler[1] stellte blaugrüne Rhomboëder von $FeCl_2 . 2NH_4Cl$ her.

Auch aus manganchlorürhaltiger Lösung erhielt O. Lehmann[2] doppelbrechende Würfel.

Aus einer mit Salzsäure versetzten manganhaltigen Lösung erhielt ich recht schwach doppelbrechende farblose Ikosi-

[1] Dammer, Handbuch. 3. 1894. p. 309.

[2] Molecularphysik. p. 429.

tetraëder {211}, aus neutraler Lösung Rhombendodekaëder mit {211} combinirt. Auch hier handelt es sich um optisch negativ einaxige Anwachspyramiden, deren Hauptaxen parallel den vierzähligen Axen liegen.

Der Mangangehalt ist sehr gering.

$MnCl_2 . 4H_2O$ tritt in zwei Modificationen[1] auf, deren eine isomorph mit obigem Eisensalz zu sein scheint, deren andere — ebenfalls monoklin — folgendes Axenverhältniss besitzt: $\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}1525 : 1 : 0{,}6445$, $\beta = 80^0\,35'$.

Ferner existirt ein Hydrat $MnCl_2 . 2H_2O$, monoklin $\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}238 : 1 : ?$, $\beta = 42^0$ ca.; Saunders[2] machte es bekannt.

Nach demselben Autor[4] existirt ein dem vorhin erwähnten Kali-Eisendoppelsalz analoges, anscheinend aber nicht damit isomorphes $MnCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$, monoklin, $\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}4913 : 1 : 1{,}4956$, $\beta = 84^0\,35'$; rhombendodekaëderähnliche Combination von {100}, {001}, {111}, {$\bar{1}$11}. Meine Krystalle zeigten denselben Habitus, einen rosa Ton und anscheinend Zwillingslamellen, die jedoch infolge der unebenen Flächen nicht genauer verfolgt werden konnten.

Die beistehende Fig. 6 ist nach den Saunders'schen Daten construirt.

Die Dichte wurde = 1,92 bestimmt. Umwandlung bei ca. 120° C.

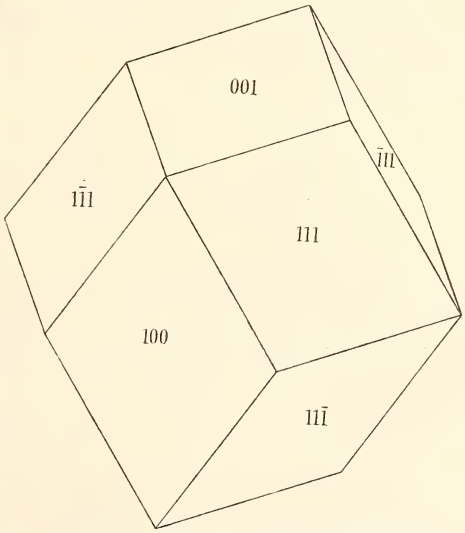


Fig. 6. $MnCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

Rammelsberg (l. c. p. 273) giebt ein reguläres $MnCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ an; vielleicht handelt es sich um das pseudoreguläre obige.

[1] Rammelsberg l. c. p. 260.

[2] Americ. chem. Journ. **14.** 1892. p. 127.

Hautz[1] erhielt $2 MnCl_2 . 2 NH_4Cl . H_2O$ in blassrothen monoklinen Krystallen.

Lehmann beobachtete, dass sich bei vorherrschendem Nickelgehalt aus nickelchloridhaltigen Salmiaklösungen Salmiakoktaëder bilden, deren drei Diagonalen aus der reinen „wasserarmen Modification" des Nickelchlorürs bestehen, während die übrigen Partien infolge eines feinkörnigen Nickelchlorür-Salmiak-Gemenges zwischen gekreuzten Nicols gesprenkelt erscheinen; bei geringerem Nickelgehalt liefert die Lösung doppelbrechende würfelförmige Mischkrystalle, die nach Gmelin-Kraut[2] kaum 0,5 % Ni enthalten.

Aus der hellgrünen gemischten Lösung krystallisirten mir bernsteingelbe Mischkrystalle von der Form „eingeschnürter" Würfel (Fig. 2); die Doppelbrechung ist sehr kräftig, die Anwachspyramiden repräsentiren hier optisch positiv einaxige Körper.

Absorptionsdifferenz schwach: $\omega < \varepsilon$.

Die Analyse einer Portion Mischkrystalle von der Dichte 1,60 ergab:

% Cl	64,08	
Ni	3,63	
NH_4	30,26	(aus Obigem berechnet)
H_2O	2,03	(als Differenz gefunden)
Summa	100,00	

Diese Ziffern führen auf $NiCl_2 . 2 H_2O$ als Beimischung; von dieser Substanz wären 10,27 % in den Mischkrystallen enthalten, was für die obige Nickelmenge einen Wassergehalt von 2,23 % fordert (gefunden 2,03).

$NiCl_2 . 2 H_2O$ ist als solches bisher nicht bekannt gewesen; um nun zu entscheiden, ob die gelbe Substanz, die bei Erwärmen von $NiCl_2 . 6 H_2O$ entsteht, jener Zusammensetzung entspricht, wurde letzteres Hydrat (pulverisirt und lufttrocken) 1 Stunde einer Temperatur von ca. 30° C. ausgesetzt, wodurch es anscheinend vollständig in die gelbe Verbindung überging. Die Analyse ergab nun:

---

[1] Dammer l. c. **3.** 1894. p. 254.

[2] Lehrbuch. **3.** 1875. p. 561.

	gefunden	ber. für $NiCl_2 . 2H_2O$
% Cl	42,34	42,90
Ni	34,89	35,35
H_2O	22,57 (Differenz)	21,75
Summa	100,00	100,00

Es entspricht also das gelbe wasserärmere Nickelchlorid der Formel $NiCl_2 . 2H_2O$ und es ist wahrscheinlich, dass dieses den Salmiakkrystallen beigemischt ist. Es stellt ein sehr feines Pulver dar, an dem weder Formen noch Doppelbrechung sich beobachten lassen. Das specifische Gewicht ist nicht bestimmbar.

Zugleich mit der Ausscheidung jener Mischkrystalle wird die Lösung immer dunkler, bis sie schon bei 3 mm Höhe undurchsichtig ist; nun scheiden sich bläulichgrüne (viel heller als die Lösung) würfelähnliche Krystalle von etwa 3 mm Kantenlänge aus; später beginnt die Bildung des hellgrasgrünen Hydrates $NiCl_2 . 6H_2O$ (monoklin, $\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 1{,}251 : 1 : 0{,}942$, $\beta = 83^0\,2'$ [1]). Die Analyse obiger, leider nicht vollständig von dem anhaftenden Hydrat zu befreienden Krystalle ergab:

	gefunden	ber. für $NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$
% Cl	37,31	36,60
Ni	21,24	20,10
NH_4	5,85 (aus Obigem berechnet)	6,19
H_2O	35,60 (als Differenz gefunden)	37,11
Summa	100,00	100,00

Controle des H_2O-Befundes: Die (pulverisirte und getrocknete) Substanz wurde 1 Stunde lang einer Temperatur von ca. 30° C. ausgesetzt, wodurch sie vollständig in NH_4Cl und das gelbe $NiCl_2 . 2H_2O$ verwandelt erschien. Gewichtsverlust = 24,99 % H_2O, während sich für $4H_2O$ berechnet 24,74 %.

Der Körper ist also $NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$ [2].

Krystallsystem: monoklin, $\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 1{,}02293 : 1 : 0{,}70928$, $\beta = 89^0\,50'$ (regulär berechnet $1 : 1 : 0{,}70710$, $\beta = 90^0$).

Formen: {001}, {110}, klein, oft fehlend: {111}, {$\bar{1}$11}, {010}, {100}.

---

[1] Rammelsberg l. c. p. 262.

[2] Nach Gmelin-Kraut (p. 561) erhielt Hautz rhombische, zerfliessliche Prismen $NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$; Wasserverlust bei 135°.

Winkel	gemessen
(110) : ($\bar{1}$10)	88° 42′
(110) : (001)	89 53
(111) : (001)	44 39
($\bar{1}$11) : (001)	44 39

Die Flächen {111} und {$\bar{1}$11} zeigten nicht genügend gute Reflexe, als dass sich Winkelunterschiede hätten feststellen lassen; der Werth für $\overset{|}{c}$ ist daher nicht genau.

Häufig trifft man Zwillinge an.

1. Gesetz: Zwillingsebene {110}.

(110) : ($\bar{1}\bar{1}$0) . . .	2° 45′ gemessen,	2° 36′	berechnet
(001) : (00$\bar{1}$)	zu messen gelang nicht	0 14	„

Verwachsungsfläche annähernd // {110}.

2. Gesetz: Zwillingsebene {111} oder {$\bar{1}$11} (vielleicht beide; vielleicht auch Zwillinge nach [112] oder [11$\bar{2}$]).

Winkel	berechnet	
(001) : (110)	0° 49′	gemessen im Durchschnitt 0° 45′
(110) : (001)	0 35	
($\bar{1}$10) : (001)	0 49	
(001) : ($\bar{1}$10)	0 35	

Es erscheint nach den Winkelwerthen die rhombische Symmetrie nicht ganz ausgeschlossen, zumal ihr auch die optischen Verhältnisse entsprechen; jedoch zeigte sich an sechs gut reflectirenden Krystallen, dass je zwei spitze Winkel {110} : {001} resp. je zwei stumpfe stets symmetrisch zu a, nicht zu b lagen.

Was die Pseudosymmetrie anbetrifft, so entspricht {110}, die Zwillingsebene des ersten Gesetzes, neben {001} dem Würfel, {111} resp. {$\bar{1}$11}, die Zwillingsebenen der beiden unter 2. zusammengefassten Regeln, neben {100} und {010} dem Rhombendodekaëder.

Die Substanz geht auch einfache Schiebungen ein, anscheinend nach einer der beiden Pyramiden. Die entsprechenden Lamellen sind häufig von vornherein an den Krystallen wahrzunehmen, lassen sich aber auch künstlich durch Druck erzeugen. Die Lamellen, die auf {001} und {110} parallel den Combinationskanten dieser Flächen laufen, ziehen sich auf {010} in zwei Schaaren unter einem Winkel von ca. 53° zur Verticalaxe hin; für {111} oder {$\bar{1}$11} als Gleitflächen findet man rechnerisch jenen Winkel = 54° 30′ durchschnittlich. Die

Lamellen sind weder von einer Prismenfläche auf die andere, noch von Basis auf Prisma zu verfolgen. Hinsichtlich der optischen Verhältnisse muss hier vorausgeschickt werden, dass die optischen Axen anscheinend normal zum Prisma liegen, so dass auf diesem keine Auslöschung erfolgt.

Nun lassen die auf {001} sichtbaren Lamellen eine optische Axe normal austreten wie die Prismenflächen, jedoch mit viel breiteren Ringen entsprechend der Dünne der schräg einfallenden Lamellen; die Axenebene liegt parallel der Längsrichtung der Lamellen. Diejenigen auf {110} zeigen die diagonale Auslöschung von {001}, wenn auch unvollkommen.

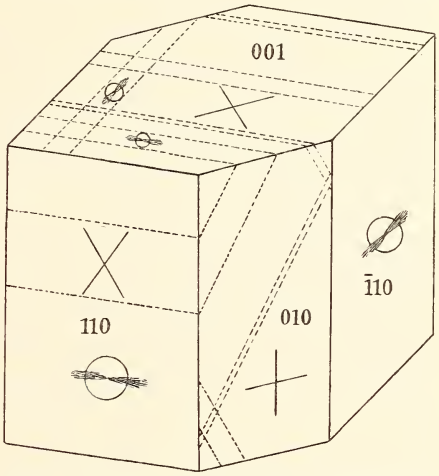


Fig. 7. $NiCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$. Einfache Schiebungen.

Die Flächenbegrenzung der Lamellen lässt sich nicht ermitteln, weder auf {001} noch auf {110} sind längs der Lamellen ein- oder ausspringende Winkel zu beobachten. Die Grösse der Schiebung ist also offenbar sehr gering, die Grundzone steht mithin annähernd senkrecht zu K_1. Daraus ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit für $K_1 = \{111\}$ $\sigma_2 = [112]$ (für $k_1 = (\bar{1}\bar{1}1)$ $\sigma_2 = [11\bar{2}]$).

Transformationsschema:

$$\begin{aligned} h'_1 &= -(h_1 - h_2 - 2h_3) \\ h'_2 &= (h_1 - h_2 + 2h_3) \\ h'_3 &= (h_1 + h_2). \end{aligned}$$

Danach geht über

$$\begin{array}{lll} (111) & \text{in} & (111) = k_1 \\ (\bar{1}\bar{1}1) & & (\bar{1}\bar{1}1) \\ (\bar{2}01) & & (\bar{2}01) \\ (0\bar{2}1) & & (0\bar{2}1) \\ (1\bar{1}0) & & (1\bar{1}0) \\ (001) & & (110) \\ (100) & & (\bar{1}11) \\ (010) & & (1\bar{1}1) \end{array} \quad \left.\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}\right\} \sigma_2$$

und umgekehrt. Aus der Thatsache, dass $(1\bar{1}0)$ in der Grundzone liegt, erklärt es sich, dass die Lamellen nach (111) nicht auf $(1\bar{1}0)$ sichtbar waren; denn $(1\bar{1}0)$ erfährt zwar Lagenänderung, behält aber den Charakter von {110} und somit den annähernd normalen Axenaustritt bei, welcher Auslöschungsdifferenzen der Beobachtung entzieht. Vor Allem aber wird die beobachtete Vertauschung von (001) und (110) bestätigt.

$\sigma = 1{,}02117$ (Verhältniss der Schiebung);

$s = 0{,}04191$ (Grösse der Schiebung); von den bisher bekannten Schiebungsgrössen sinkt unter diesen Werth nur die des Leadhillit (Mügge). An Körpern wie Leucit handelt es sich vielleicht um noch kleinere Beträge.

$\widehat{k_1\sigma_2} = \widehat{k_1 k_2} = 88^0 48'$.

$k_2 = (\bar{1}\bar{1}1) = 55^0 0'$, im Sinne von $(\bar{2}01)$, aber stärker gegen $(\bar{1}\bar{1}1)$ geneigt; $(\bar{2}01) : (\bar{1}\bar{1}1) = 39^0 41'$.

Diese Lage von k_2 stimmt nicht gut mit der beobachteten annähernd gleichen Neigung zweier Lamellenschaaren gegen $\overset{|}{c}$ auf {010}, falls man reciproke Schiebungen nach k_1 und nach σ_2 annimmt; freilich kann infolge kleiner Messungsfehler die berechnete Lage des rhombischen Schnittes (k_2) sehr beträchtlich von der thatsächlichen abweichen. Jedoch sind ja gleichzeitige Schiebungen sowohl nach {111} wie nach $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ recht wohl möglich, bei eventueller rhombischer Symmetrie unseres Körpers sogar gefordert. Vielleicht auch handelt es sich um zwei Paare reciproker Schiebungen $k_1 = (111)$, $\sigma_2 = [112]$ resp. $k'_1 = (\bar{1}\bar{1}1)$, $\sigma'_2 = [11\bar{2}]$; k_1 und k'_1 Gleitflächen und Zwillingsebenen mit irrationalen Axen, σ_2 und σ'_2 Schiebungsrichtungen und Zwillingsaxen mit irrationalen Ebenen.

Die Substanz hat Ähnlichkeit mit dem Kryolith, dessen Flächen {001}, {110}, {112} und $\{11\bar{2}\}$ den obigen {001}, {110}, {111} und $\{11\bar{1}\}$ auffallend entsprechen, und an dem Mügge Lamellen nach allen oben genannten Flächen beobachtete; genauere Bestimmungen an diesem Mineral liess das meist sehr schlechte Material nicht zu.

Die Schiebungen sind denen ähnlich, die Mügge[1] an dem

[1] Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VI. 1889. 274; ebenda 1889. II. 98 u. Beil.-Bd. XIV. 1901. 259.

triklinen $BaCdCl_4 . 4H_2O$, am Titanit, am monoklinen Leadhillit und an dem gleichfalls monoklinen $Al_2O_3 . 3CaO . CaCl_2 . 6H_2O + 4aq$ untersucht hat.

2 Ha um $\bar{b}$ gemessen (Axenaustritt durch {110} beobachtet) = 88° 35′ in Na- und in Tl-Licht. Dispersion nicht festzustellen. Überhaupt lässt sich aus obigem Werth keine Abweichung der optischen Axen von den Prismen-Normalen constatiren, da (110) . ($\bar{1}$10) = 88° 42′ gemessen.

Doppelbrechungs stark.

Spec. Gew. 1,645. Umwandlung bei ca. 30° C.

Das analoge Kali-Salz konnte ebensowenig erhalten werden wie entsprechende Kobaltverbindungen [1].

Bei den kobalthaltigen Salmiakkrystallen scheinen die Verhältnisse nach Lehmann [2] genau so wie bei den nickelhaltigen zu liegen. Lehmann erhielt blassrosenrothe bis dunkelblauviolette Krystalle; die tiefer gefärbten waren undurchsichtig und hielten sich nicht, indem das beigemischte „wasserärmere“ Kobaltchlorür (also vielleicht analog obigem = $CoCl_2 . 2H_2O$) aus der Luft Wasser zieht und so die Bildung einer rosenrothen Rinde bewirkt.

Aus HCl-haltiger Lösung erhielt ich kleine hellrosenrothe, etwas gerundete Mischkrystalle der Form {100}, {320}; (320) : (3$\bar{2}$0) = 22° 21′ gem. = 22° 37′ ber. Sectorentheilung. Anwachspyramiden optisch negativ einaxig.

Aus heisser Lösung schieden sich kleine, violette, tonnenförmige Mischkrystalle der Form (110), (1$\bar{1}$0), ($\bar{1}$10), ($\bar{1}\bar{1}$0), (001), (00$\bar{1}$) aus; sie waren trübe.

Lehmann [3] beschreibt desgleichen Mischkrystalle aus Roseokobaltchlorid-haltiger Lösung; ich konnte durch Zusatz von α Pentaminroseokobaltchlorid $CoCl_3 . 5NH_3 . H_2O$ keine Mischkrystalle erzielen; vielleicht hat Lehmann mit $CoCl_3 . 5NH_3$ (Roseokobaltchlorid-Frémy = Purpureokobaltchlorid, tetragonal [4] a : $\dot{c}$ = 1 : 1,0916) operirt. $CoCl_2 . 6H_2O$

---

[1] Nach Gmelin-Kraut (l. c. 1871—1875. p. 477) stellte Hautz $CoCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$ dar.

[2] Molecularphysik. p. 431.

[3] Daselbst. p. 433.

[4] Dana, Sillim. Journ. (2.) **23**. 1857. p. 261.

ist isomorph mit der obigen Nickelverbindung[1]; $\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}252 : 1 : 0{,}949$, $\beta = 82^0 53'$.

Lehmann (l. c. p. 431) machte ferner eisenchloridhaltige Mischkrystalle von Salmiak mit CsCl sowie mit TlCl, ferner solche von eisenchloridhaltigem LiCl bekannt.

Aus kupferchloridhaltiger Lösung erhielt Lehmann doppelbrechende Salmiakskelette[2]; ich fand an schwach doppelbrechenden skeletförmigen Krystallen die Anwachspyramiden optisch einaxig negativ, an den stärker doppelbrechenden positiv. Aus salzsaurer Lösung dagegen resultirten bis erbsengrosse optisch isotrope Salmiakkrystalle von scharfer Form {211} mit den von Tschermak seiner Zeit beschriebenen, hier allerdings meist nicht ganz vollzählig auftretenden oscillatorischen Streifen des Pentagonikositetraëders {875}.

Bekanntlich hatte die von Tschermak untersuchten Krystalle v. Foullon durch Zufall erhalten, ohne dass dies späteren Bemühungen geglückt wäre.

Die obigen Ikositetraëder waren z. Th. verwachsen mit dem Kupferammondoppelsalz $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

Es ist tetragonal und bildet ziemlich grosse blaue Krystalle. $a : \overset{|}{c} = \begin{cases} 1 : 0.7395 & \text{Rammelsberg (l. c. p. 276).} \\ 1 : 0.74167 & \text{Johnsen.} \end{cases}$

Formen {111}, {100}, {201}, {001}; gegenüberstehende Fig. 8 nach Rammelsberg.

	Rammelsberg		Kopp	Johnsen	
	beob.	ber.	beob.	beob.	ber.
(111) : ($\bar{1}$11) . . .	61°28′	—	61°37′	—	61°33′
(111) : (11$\bar{1}$) . . .	87 18	87°26′	87 9	87°17½′	—
(201) : (021) . . .	—	71 42	—	—	—
(201) : (20$\bar{1}$) . . .	—	68 10	—	—	—
(111) : (100) . . .	59 18	59 16	—	59 14	59 13½
(111) : (201) . . .	35 30	35 51	—	—	—

Die Substanz ist demnach pseudoregulär; {201} entspricht dem Oktaëder, {111}, {100} und {010} dem Rhombendodekaëder. Die Absorption ist schwach $\omega < \varepsilon$; optisch negativ.

Brechungsindices nach Senarmont $\omega = 1{,}493$, $\varepsilon = 1{,}501$, Dichte = 1,789 und 1,963 (Schiff), = 2,01 (Johnsen).

---

[1] Rammelsberg l. c. p. 261.

[2] Zeitschr. f. Kryst. 8. 1883. p. 447.

$CuCl_2 . 2H_2O$ ist nach Marignac[1] rhombisch, $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c}$ = 0,9179 : 1 : 0,4627.

Retgers[2] erwähnt Mischkrystalle aus Salmiaklösungen, die das violette $CrCl_3$ enthielten. Letzteres ist jedoch fast unlöslich und ich konnte keine Mischkrystalle erhalten; dagegen schieden sich aus Lösungen, die mit dem grünen $CrCl_3 . 6H_2O$ versetzt waren, merklich grün gefärbte, aus optisch negativ einaxigen Anwachspyramiden bestehende würfelförmige Mischkrystalle ab. Sie waren etwas hygroskopisch. Die luft-

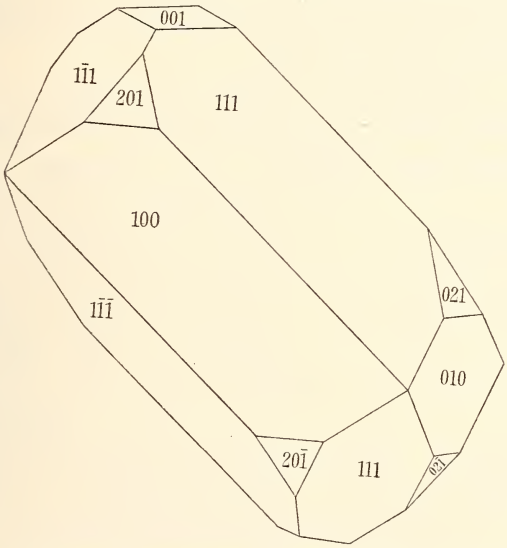


Fig. 8 (nach Rammelsberg). $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

trockene pulverisirte Substanz wurde analysirt; und zwar wurde das Chlor mit $AgNO_3$ titrirt, der Überschuss mit NH_4CNS zurücktitrirt; als Indicator diente Eisenoxydnitrat, indem ein abgewogenes Stückchen reinen Eisendrahtes in HNO_3 gelöst und diese Lösung der obigen zugefügt wurde. Cr und Fe wurden gemeinsam mit NH_3 gefällt und als Oxyde gewogen, die berechnete Eisenoxydmenge abgezogen. Eine Trennung von Eisen und Chrom schien mir wegen der geringen Menge des letzteren weniger genau.

[1] Rammelsberg l. c. p. 258.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie. 9. 1892. p. 385.

	gefunden		berechnet für 6,15 % $CrCl_3 . 6H_2O$ als beigemischte Substanz
% Cl	64,68		—
Cr	1,20		1,20
NH_4	31,55	(aus Obigem berechnet)	—
H_2O	2,57	(als Differenz gefunden)	2,49
Summa	100,00		

Es ist hier also höchstwahrscheinlich in den Mischkrystallen das in der Lösung befindliche $CrCl_3 . 6H_2O$ enthalten.

Die Hygroskopicität dieses Hydrates macht vergleichende Dichtebestimmungen zwecklos.

$CrCl_3 . 6H_2O$ scheint monoklin oder triklin zu krystallisiren; weiteres lässt sich nicht feststellen. Ammoniumdoppelsalze scheinen nicht bekannt zu sein, wohl aber zwei Kaliverbindungen[1]: $KCl . CrCl_3$ und $3KCl . CrCl_3$, ersteres rothviolett amorph, letzteres rosa krystallin.

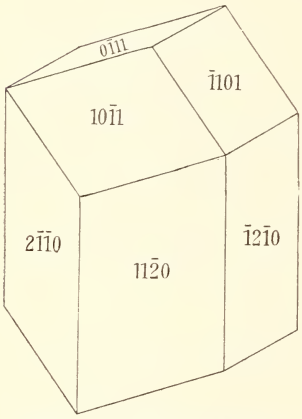


Fig. 9. $CdCl_2 . 4NH_4Cl$.

Auch ein Cadmiumsalz vermögen die Salmiakkrystalle aufzunehmen; es bilden sich Würfel, die aus optisch negativ einaxigen, recht schwach doppelbrechenden Anwachspyramiden bestehen. Lehmann[2] beobachtete an ihnen ein Zucken und Zerspringen — wohl Äusserungen einer Umwandlung. Der Cadmiumgehalt ist gering. — Nach Ausscheidung der Mischkrystalle gelangte in meinen Lösungen ein Doppelsalz $4NH_4Cl . CdCl_2$ zur Krystallisation, das sich dem von Haidinger gemessenen Kaliumsalz isomorph zeigte:

Hexagonal rhomboëdrisch-hemiëdrisch.

Formen $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$; rhombendodekaëderähnliche Combination (Fig. 9).

Axenverhältniss $a : \dot{c} = 1 : 0,49899$.

---

[1] Gmelin-Kraut l. c. II. 2. 1897. p. 352.

[2] Molecularphysik. p. 455.

	gemessen	berechnet
$(11\bar{2}0) : (\bar{1}2\bar{1}0)$	60° 0′	60° 0′
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	61 9½	—
$(10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	59 23½	59 25

Reflexe vorzüglich. Optisch positiv. Spec. Gew. 2,01.

Aus der sich an Cadmium anreichernden Lösung scheidet sich dann das rhombische von Rimbach[1] dargestellte und von Traube[2] gemessene $NH_4Cl . CdCl_2$ aus; $\breve{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}6056 : 1 : 0{,}7869$. Formen {110}, {010}, {011}, letztere Flächen schlecht reflectirend. Meine Krystalle reflectirten recht gut, daher die folgenden Daten:

$$\breve{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}6056 : 1 : 0{,}7992.$$

Formen {010}, {110}, {120}, {011}. Nadeln nach $\overset{|}{c}$.

Winkel	gemessen	berechnet
$(110) : (1\bar{1}0)$	62° 23½′	—
$(011) : (0\bar{1}1)$	77 16	—
$(120) : (\bar{1}20)$	79 4	79° 6′
$(011) : (120)$	61 15	61 13

Optische Axenebene // {100}, $\overset{|}{c}$ = positive spitze Bissectrix. Spec. Gew. = 2,93.

Ausserdem ist $2CdCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$ in Form feiner Nadeln bekannt[3].

Auch aus zinkhaltigen Lösungen entstehen nach Retgers[4] anomale Mischkrystalle; ich konnte weder solche noch eine Formbeeinflussung der Salmiakskelette constatiren, nach Zusatz von Harnstoff entstanden optisch normale Salmiakwürfel, nach solchem von Ammoniak scharfe Combinationen {110}, {112}; bei höherem NH_3-Gehalt der Lösung bildet sich das von Marignac, Ditscheiner und v. Lang[5] gemessene rhombische (pseudoreguläre) $ZnCl_2 . 2NH_3$, $a : b : c = 1 : 0{,}9523 : 0{,}9179$ (Lang). Das specifische Gewicht fand ich = 2,09. Optische Axenebene // {100}, $\overset{|}{c}$ spitze Bissectrix. Umwandlung erst bei ca. 180° C.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**. 1898. p. 3075.

[2] Zeitschr. f. Kryst. **29**. 1898. p. 602.

[3] Dammer l. c. 1894. II. 2. p. 492.

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie. **9**. 1892. p. 385.

[5] Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **70**. 1875. p. 203. Es bildet sich u. a. auch im Leclanché-Element, vergl. Pogg. Ann. **142**. 1871. p. 467.

Es existirt eine Reihe von Zinkammoniumdoppelhaloïden[1]: $ZnCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$, rectanguläre zerfliessliche Säulen. $ZnCl_2 . NH_4Cl . 2H_2O$, hygroskopisch, im Handel. $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$ rhombisch, $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}7221 : 1 : 0{,}5696$; es ist wie das folgende von Marignac[2] gemessen.

$$ZnCl_2 . 3NH_4Cl, \text{ rhombisch}, \breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = \begin{cases} 0{,}6916 : 1 : 0{,}7827 \\ \text{Marignac,} \\ 0{,}68986 : 1 : 0{,}78198 \\ \text{Johnsen.} \end{cases}$$

	Marignac		Rammelsberg	Johnsen	
Winkel	gem.	ber.	gem.	gem.	ber.
(011) : (0$\bar{1}$1) . . .	76° 4′	—	75° 30′	76° 3′*	—
(110) : (1$\bar{1}$0) . . .	69 18	69° 20′	69 27	69 12 *	—
(011) : (110) . . .	69 35	69 29	—	69 41	69° 31′
(111) : (1$\bar{1}$1) . . .	54 45	54 48	55 15	54 31	54 42
(111) : (11$\bar{1}$) . . .	72 0	72 2	71 52	71 54	71 58
(111) : ($\bar{1}$11) . . .	83 24	—	—	83 35	83 32

Das specifische Gewicht ergab sich = 1,81.

Rammelsberg erklärt diese Substanz auf Grund einer Analyse für chemisch ident mit der vorhergehenden, also für $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Chlor- und eine Zinkbestimmung gemacht.

	gefunden	berechnet für $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$	berechnet für $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$
% Cl	59,20	59,79	58,39
Zn	21,56	21,69	26,87

Der Körper ist also Marignac's Angabe entsprechend $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$.

Aus Sublimat-haltigen Lösungen erhielt ich kleine, optisch normale Salmiakwürfel, die häufig sehr regelmässig nach Art der englischen Flussspäthe verzwillingt waren. Später scheidet sich das rhombische Doppelsalz $HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$ aus. Formen {001}, {110}, {111}. Aus salzsaurer Lösung krystallisirte Individuen lieferten vorzügliche Reflexe, so dass einige Daten mitgetheilt werden sollen.

a : b : c = 0,71198 : 1 : 0,77247 Johnsen.

---

[1] Dammer l. c. 1894. II. 2. p. 462.

[2] Rammelsberg l. c. p. 274.

Winkel	Rammelsberg[1] gemessen	Johnsen gemessen	Johnsen berechnet
(110) : (1$\bar{1}$0)	71° 15′	70° 54′*	—
(111) : (11$\bar{1}$)	—	73 48 *	—
(111) : (1$\bar{1}$1)	—	55 15	55° 16′
(001) : (110)	—	90 1	90 0
(111) : (110)	37 0	37 2	37 1

Die Dichte ergab sich = 2,84.

Aus salzsauren Zinnchlorür-haltigen Lösungen erhielt ich optisch normale Salmiakkrystalle von scharfer Oktaëderform, zuweilen mit kleinen Würfelflächen; die sich an Zinn anreichernde Lösung liefert dann das Doppelsalz $SnCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$, das mit obiger Quecksilberverbindung isomorph zu sein scheint (Mischkrystalle lassen sich unter gewöhnlichen Bedingungen wegen der Kalomel-Reaction nicht herstellen).

Die Messungen ergaben $\breve{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}67686 : 1 : 0{,}74525$.

Die dem zu Grund liegenden Daten seien mit denen Rammelsberg's (l. c. p. 277) zusammengestellt:

Winkel	Rammelsberg gemessen	Johnsen gemessen	Johnsen berechnet
(110) : (1$\bar{1}$0)	69° 16′	68° 26′	68° 22′
(101) : (10$\bar{1}$)	83 45	84 3½	—
(101) : (010)	—	90 ½	90 0
(101) : (110)	—	52 5	—
(120) : ($\bar{1}$20)	72 0	—	72 54

Meine Krystalle waren tafelig nach {010}; Formen {010}, {101}, {110}, Reflexe gut. Optische Axenebene // {010}, durch {101} annähernd normaler Axenaustritt. Dichte = 2,11.

Retgers[2] bemühte sich vergeblich, auch aus organischen Farbstofflösungen gefärbte Salmiakkrystalle zu erzielen.

Bromammon vermag nach Retgers[2] Bleibromid aufzunehmen.

Lehmann (l. c. p. 431) erhielt aus Eisenchlorid- sowie aus Kobaltchlorür-haltigen Kupferchlorid-Salmiak-Lösungen linsenförmige Krystalle, welche gelb-blaugrün resp. rosenroth-farblos pleochroitisch waren; dieselben werden als das tetragonale $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$ mit Beimischung von

[1] l. c. p. 276.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie. 9. 1892. p. 385.

Eisensalz resp. Kobaltsalz angesehen; ich konnte diese Körper nicht erhalten.

Sommerfeldt (dies. Jahrb. 1902. II. p. 43) theilte mit, dass man aus ammoniakalischen Kupferchlorid-Salmiak-Lösungen schwach gefärbte, aber optisch isotrope Salmiak-Skelette erhalte. Auf Grund von Analysen wird auf $CuCl_2 . 4NH_3$ als beigemischte Substanz geschlossen; der Kupfergehalt beträgt nur $\frac{1}{2}$ %. Die Beimischung wird wegen der Isotropie als eine isomorphe angesehen, was Sommerfeldt durch Betrachtungen über die Molecularstructur der beiden Körper zu stützen sucht. Neben den isotropen Skeletten erhielt ich bei langsamem Verdunsten stark ammoniakalischer Lösungen „eingeschnürte" Salmiakwürfel (Fig. 2), die aus optisch positiv einaxigen Anwachskegeln bestanden, wie die oben beschriebenen Ausscheidungen neutraler Lösungen.

Leitet man in heissgesättigte Kupferchloridlösung Ammoniakgas, bis das gefällte Hydroxyd sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit gelöst hat und kühlt langsam aber weitgehend ab, so scheiden sich bis centimetergrosse Krystalle $CuCl_2 . 4NH_3 . H_2O$ aus, die sich, aus der Lösung genommen, fast momentan unter Ammoniakabgabe zersetzen; gleichwohl liess sich Folgendes feststellen:

Krystallsystem: monoklin; Formen {001}, {100}, {110}.

Winkel	gemessen	berechnet
(110) : ($\bar{1}$10)	68° 51′	—
(100) : (110)	55 7	55° 34½′
(001) : (100)	83 44	—

Mitunter Zwillinge nach $\overset{|}{c}$; (001) : ($\underline{001}$) = 13° 6′ gemessen, 12° 32′ berechnet.

Tiefblau, pleochroitisch. Spaltbar // {110}.

Um diese Thatsachen mit Sommerfeldt's Vermuthungen über den Charakter der Mischungen in Einklang zu bringen, müsste man — entgegen Sommerfeldt's Analysen — einen Wassergehalt der Mischkrystalle (denn das entsprechende wasserfreie Kupfersalz scheint nicht bekannt zu sein) und sodann Isodimorphie der beiden Substanzen (Salmiak und Cupritetrammoniumchlorid) annehmen. Widersprechen dem vielleicht auch die optischen Anomalien der Mischkrystalle

nicht, so fehlt doch jeder Grund zu dieser Annahme; denn wir kennen die physikalischen Eigenschaften, wie Farbe u. dergl. einer eventuellen regulären Modification jenes Kupfersalzes nicht: und eine Structurähnlichkeit seines Molecüls mit demjenigen des Chlorammons dürfte doch nur auf Grund beobachteter analoger chemischer und physikalischer Eigenschaften für wahrscheinlich erklärt werden.

Es ist wohl möglich, dass obige Kupferverbindung oder eine ähnliche[1] dem Salmiak eingelagert ist, die Mischung muss aber vorderhand den „anomalen" zugerechnet werden.

Sommerfeldt (dies. Jahrb. 1902. II. 43) machte analoge Mischkrystalle bekannt, die er aus ammoniakalischer kupferhaltiger Ammonsulfat- (sowie Kaliumsulfat-) lösung erhielt. Die Winkel der Mischungen stimmten innerhalb der Messungsfehler mit denen des reinen Ammoniumsulfates überein, die Färbung ist himmelblau, der Cu-Gehalt geht bis 2 %. Als beigemischte Substanz wird hier — analog obigem — $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$ angenommen, obwohl — was Sommerfeldt betont — die Analyse der Mischkrystalle keinen Wassergehalt ergeben hatte; das Anhydrid des Kupfersalzes ist aber auch hier nicht bekannt, es gilt also auch hier das oben Gesagte. Da jedoch das Vorhandensein einer Molekel H_2O in dem beigemischten Kupfersalz in der Analyse der Mischkrystalle nur 0,16 % ergeben würde, so erscheint trotz der Analysen die Beimischung des wasserhaltigen Cupritetrammonsulfates möglich.

An Ammonsulfatmischkrystallen, die ich nach Einleiten von Ammoniakgas in eine kupfersulfatreiche gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung erhielt, liess sich Folgendes feststellen. Formen {010}, {001}, {110}, {111}, {011}, {021}, {130}. Schwache Absorptionsunterschiede $\mathfrak{b} > \mathfrak{a} > \mathfrak{c}$; $\breve{\mathfrak{a}} = \mathfrak{c}$ (spitze Bissectrix), $\acute{\mathfrak{c}} = \mathfrak{a}$, wie an dem reinen Salz. $2Ea_{Na} = 87^0\,24'$, an kupferfreiem $(NH_4)_2SO_4 = 83^0\,25'$ (v. Lang $85^0\,30'$ cf. Rammelsberg, l. c. 387). Dispersion unmerklich. Spec. Gew. = 1,78, an reinem Ammonsalz = 1,76 gefunden (letzteres nach Joule

[1] Von ähnlichen Verbindungen sind bekannt: $CuCl_2 . 2NH_3$, grün (Dammer, II. 1894. p. 708), $CuCl_2 . 4NH_3 . 2H_2O$ (Sabbatini, ebenda); Doppelsalz $CuCl_2 . 2NH_3 . 2NH_4Cl$ (Ritthausen, ebenda).

und Playfair = 1,76, Schiff = 1,63, Schröder = 1,77, Buignet = 1,75, Clarke = 1,76, cf. Rammelsberg ebenda).

Was nun $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$ betrifft, so ist es nach Marignac[1] rhombisch mit $\breve{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}889 : 1 : 0{,}590$, was hier bestätigt werden soll.

Winkel	gemessen Marignac	Johnsen
(120) : (1$\bar{2}$0)	121° 18′	121° 16′
(110) : (1$\bar{1}$0)	83 17	83 6
(011) : (0$\bar{1}$1)	61 7	61 5
(011) : (110)	—	63 45

Setzt man {120}, das thatsächlich vorherrscht und zuweilen Zwillingsebene ist, = {110}, $\frac{1}{2}\bar{b} = \breve{a}$ und $\breve{a} = \bar{b}$, so ergiebt sich

$$\breve{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}5624 : 1 : 0{,}6637$$

$$(NH_4)_2SO_4,\ \breve{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}5643 : 1 : 0{,}731\ ^2$$

Es ist also, was Winkel und Zwillingsbildung betrifft, eine Analogie vorhanden; freilich fand ich am Kupfersalz gute Spaltbarkeit nach Marignac's {010}, also nach unserem {100}, welche dem $(NH_4)_2SO_4$ (und anderen pseudohexagonalen Substanzen) fehlt.

Der tiefviolett-blaue Pleochroismus ergab sich $\overset{|}{c} > \breve{a} > \bar{b}$, $\overset{|}{c}$ = spitze Bissectrix (neue Aufstellung). Daraus ergäbe sich für die Mischkrystalle bei analoger Orientirung der beiden Körper $\mathfrak{a} > \mathfrak{c} > \mathfrak{b}$, während beobachtet wurde $\mathfrak{b} > \mathfrak{a} > \mathfrak{c}$. Allenfalls liesse sich noch eine andere gegenseitige Orientirung annehmen, wobei sich für die Mischung ergäbe $\mathfrak{c} > \mathfrak{a} > \mathfrak{b}$, was ebenfalls nicht mit der Beobachtung stimmt.

Bringt man die Krystalle von $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$, die man durch Einleiten von Ammoniakgas in die kaltgesättigte Kupfersulfatlösung und langsames Abkühlen der durch die Reaction erhitzten Lösung erhält, sofort in Methylenjodid, so schützt man sie vor der schnellen Zersetzung. Auf diese Weise liess sich ihre Dichte = 1,81 bestimmen. Hieraus berechnete sich diejenige der Mischkrystalle bei Annahme des maximalen Gehaltes von 6 % Kupfersalz = 1,76 + 0,005; selbst bei Annahme von 10 % Kupfersalz oder eines etwas höheren specifischen Gewichtes des letzteren ergiebt sich

[1] Rammelsberg l. c. p. 433.

[2] Mitscherlich, s. Rammelsberg l. c. p. 387.

nur ein geringer Zuwachs, während doch bestimmt wurde $1,76 + 0,02 = 1,78$.

Man müsste zur Erklärung eine Contraction um etwa 2 Volumprocente annehmen. Das aber ist um so bedenklicher, als die chemische und physikalische Verschiedenheit der beiden Körper eine vollständige Homogenität ihres Gemisches zweifelhaft erscheinen lässt. Es dürfte wohl ein Kupfersalz von grösserer Dichte als obiges beigemischt sein, vielleicht ein sonst unbeständiges Anhydrid $CuSO_4 . 4NH_3$, wie ja auch die nickelchlorür- und eisenchloridhaltigen Salmiakkrystalle wasserärmere Hydrate einschliessen als die in der flüssigen Phase befindlichen. Auch diese Mischung muss vor der Hand den „anomalen" zugezählt werden.

Hinsichtlich der chemischen Natur der eingelagerten Substanzen hatten wir nur in wenigen Fällen genauere Anhaltspunkte gewonnen; die Annahme der Beimischung von einem Doppelsalze hat wohl in allen Fällen nach den bisherigen Erfahrungen wenig Wahrscheinlichkeit, obwohl ein Theil der betreffenden Doppelsalze pseudoreguläres Gepräge trägt.

Was die Art der Einlagerung betrifft, so kann im Allgemeinen von isomorphen Mischungen nicht die Rede sein, da — abgesehen von der chemischen Verschiedenheit der Componenten — die optischen Anomalien sich nicht auf blosse Spannungen (nach Art derer des Alauns u. A.) zurückführen lassen (cf. p. 102). Doch müssen wir auf Grund der Phasenlehre homogene Gemische annehmen, da Zusammensetzung der Mischkrystalle anscheinend continuirlich mit derjenigen der flüssigen Phase variirt oder — wie wir auch sagen können — da keine der zwei Componenten für sich allein mit denjenigen Lösungen im Gleichgewichte zu sein scheint, in welchen Mischkrystalle stabil sind.

Über die Grösse der beigemischten Molekeln freilich sagt die Phasenregel nichts aus, und falls es nicht gelingt, zwischen einer weitgehend polymerisirten Molekel und einem kleinen Krystall einen principiellen Unterschied anzugeben, kann man ebensowohl von submikroskopischen regelmässigen Verwachsungen wie von physikalischen Gemischen reden.

Die Mikroperthitstructur und ähnliche Erscheinungen könnten es nahe legen, alle möglichen Übergänge von makro-

skopischen Verwachsungen bis zu isomorphen Mischungen anzunehmen, zumal die mögliche Innigkeit einer Verwachsung proportional der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit der betreffenden Substanzen zu sein scheint, und zumal in vielen Schichtkrystallen doch fraglose Übergänge von Verwachsung und Mischung vorliegen.

Was die Natur der physikalischen Molekel betrifft, so seien folgende Bemerkungen gestattet.

Führen wir mit einer unsymmetrischen Molekel die regulär-holoëdrischen Symmetrieoperationen aus, so erhalten wir eine Gruppe von 48 Molekeln, welche die Flächenpole eines Hexakisoktaëders besetzt halten. Durch Translationen parallel den vierzähligen Axen lässt sich dann ein regelmässiges Molekelsystem allgemeiner Art herstellen. Versteht man nun unter physikalischen Molekeln die kleinsten von der Gesammtheit der übrigen alle in gleicher Weise umgebenen Partikeln (das System unendlich ausgedehnt gedacht), so sind dies die obigen Ausgangsmolekeln.

Versteht man aber unter physikalischen Molekeln die kleinsten Partikeln von der Symmetrie des betreffenden Krystalls, so sind dies in unserem fingirten Fall jene 48er Gruppen. Die 48 sie zusammensetzenden Molekeln können wohl als chemische aufgefasst werden, da über ihre Grösse und ihre Symmetrie nichts vorausgesetzt ist[1]; besitzen sie eine gewisse Symmetrie[2], so werden ihrer weniger eine physikalische Molekel von bestimmter Symmetrie zusammensetzen, in unserem Fall weniger als 48. In isomorphen Mischungen würden dann also jene grösseren Gruppen z. Th. durch andere ersetzt. Wir haben Raumgitter.

Mathematisch nun lassen sich jene Gruppen auch nach anderen regulären Gittern anordnen, es ist aber wahrscheinlich, dass eine bestimmte solche Gruppe auch ein bestimmtes Raumgitter erfordert, dass sich also z. B. bei Änderungen des Raumgitters infolge einfacher Schiebungen (vergl. Mügge, dies. Jahrb. XIV. Beil.-Bd. 1901. 246) oder sonstiger physi-

[1] Nur müssen zwei spiegelbildlich gleiche Molekelsorten vorhanden sein!

[2] Vielleicht wird jede Polymerisation chemischer Molekeln von dem krystallographischen Symmetriegesetz beherrscht; in der That sind 5atomige Elementarmolekeln nicht bekannt, wohl aber 2, 3, 4, 6atomige.

kalischer Umwandlung auch Änderungen innerhalb jener Gruppen (physikalische Molekeln) vollziehen. In diesem Fall kann man die physikalische Molekel als kleinsten Krystall auffassen.

Alles dies lässt sich zwar auf Schraubensysteme nicht übertragen, da hier keine ausgezeichneten Molecülverbände vorhanden sind, doch erscheint ja die physikalische Möglichkeit dieser Systeme sehr fraglich (ihre Annahme ist keineswegs nothwendig).

Was nun endlich die anomalen Mischkrystalle betrifft, so wird eine Hauptbedingung für ihr Zustandekommen wohl eine Analogie der Krystallstructur der Componenten sein.

Zwei reguläre Körper mit verschiedenen Raumgittern werden sich nicht mischen können, wohl aber ist dies denkbar von einem regulären Körper mit Würfelgitter und einem rhombischen mit einem Rectangulärgitter von würfelähnlichen Maschen.

Im Übrigen wird der Aufbau anomaler Mischkrystalle wohl unaufgeklärt bleiben, bis man die Frage nach der physikalischen Möglichkeit der verschiedenen denkbaren Krystallstructuren wird beantwortet haben.

2. Massenisomorphe Körper.

D. Klein[1] hat den Eingangs von uns definirten Isomorphismus als „Constitutionsisomorphismus“ bezeichnet und ihm den Begriff „Massenisomorphismus“ gegenübergestellt; es handelt sich hierbei um die Mischbarkeit von Substanzen, deren complicirte Molekeln zwar nicht ganz analog gebaut sind, jedoch wesentlich die gleichen Elemente enthalten.

D. Klein machte die Mischbarkeit folgender Körper bekannt.

I. $\left\{\begin{array}{l} 9WO_3,\ B_2O_3,\ 2H_2O,\ 22\,aq \\ 12WO_3,\ SiO_2,\ 4H_2O,\ 29\,aq \\ 9WO_3,\ B_2O_3,\ Na_2O,\ H_2O,\ 23\,aq \end{array}\right\}$ in allen Verhältnissen mischbar

II. $\left\{\begin{array}{l} 9WO_3,\ B_2O_3,\ 2BaO,\ 18\,aq \\ 4WO_3,\ \quad BaO,\ 10\,aq \end{array}\right.$

III. $\left\{\begin{array}{l} 9WO_3,\ B_2O_3,\ 2(NH_4)_2O,\ 19\,aq \\ 4WO_3,\ \quad (NH_4)_2O,\ 18\,aq \end{array}\right.$

[1] Bull. soc. min. de France. **5**. 1882. p. 260; Compt. rend. **95**. 1882. p. 781.

Vorher hatte bereits Marignac[1] die Isomorphie der Doppelfluotitanate mit den Oxyfluodoppeltitanaten von Niob und von Wolfram, des Zink-fluosilicats, -fluotitanats, -fluostanats, mit dem Zink-oxyfluoniobat und -oxyfluomolybdat, sämmtlich mit $6 H_2O$, bekannt gemacht, sowie auch festgestellt, dass die Silicowolframsäure nach Aufnahme von K_2O bis zu 5 % ihre Gestalt nicht ändert; ferner hatte Marignac gezeigt, dass das saure Bariumsalz, sowie Calciumsalz der Silicowolframsäure mit dieser isomorph seien.

Nach Marignac's Angabe hat Scheibler[2] mitgetheilt, dass der verschiedene Wassergehalt einiger Metawolframate ihre Mischbarkeit gleichwohl gestatte.

Vielleicht ist hierher zu rechnen die von J. D. Dana[3] angegebene Isomorphie von

$5NH_3 . CoCl_3$, tetragonal, $a : \dot{c} = 1 : 1{,}0916$, mit
$5NH_3 . Co_2(SO_4)_3 . 5H_2O$, tetragonal, $a : \dot{c} = 1 : 1{,}0866$,

sowie von $6NH_3 . CoCl_3$ mit $6NH_3 . Co_2(SO_4)_3 . 5H_2O$;

freilich ist eine Mischbarkeit hier wohl nicht nachgewiesen, so dass es sich vielleicht nur um morphotrope Beziehungen handelt.

Fock[4] hat $3KCl . InCl_3 . 1\frac{1}{2} H_2O$ und $3KCl . TlCl_3 . 2H_2O$ beschrieben; sie krystallisiren beide tetragonal ($a : \dot{c} = 1 : 0{,}8187$ resp. $1 : 0{,}7974$) mit ähnlichem Habitus. Es existiren Mischkrystalle mit 17—18 % des Indiumsalzes und $1\frac{1}{2} H_2O$, $a : \dot{c} = 1 : 0{,}7974$; sie stimmen also hinsichtlich der Form genau mit dem Thalliumsalz, hinsichtlich des Wassergehalts mit dem Indiumsalz überein. Fock nimmt Dimorphie an.

Als ein Fall, in dem die Mischkrystalle weder die Form der einen noch die der anderen Componente aufweisen, mögen die — ebenfalls von Fock[5] beschriebenen — rhombischen Mischkrystalle $Tl_2S_2O_6$ mit 6 % SrS_2O_6 oder mit 6,5 % $K_2S_2O_6$

[1] Ann. Chim. Phys. (3.) **69**. 1863. p. 5.

[2] Journ. f. prakt. Chemie. **80**. 1860. (2.) p. 204; **83**. 1861. (2.) p. 273. Ich fand nur diese beiden Aufsätze Scheibler's über metawolframsaure Salze, konnte aber keine bezügliche Bemerkung darin entdecken.

[3] Sillim. Journ. (2.) **23**. 1857. p. 261.

[4] Zeitschr. f. Kryst. **6**. 1881. p. 171.

[5] Ebenda p. 170.

genannt werden; ersteres Salz krystallisirt für sich monoklin, die beiden letzteren hexagonal. Beiderlei Mischungen sind sich krystallographisch ähnlich. Die etwaige Bezeichnung dieser Erscheinung als Trimorphismus kann nicht befriedigen, zumal es sich um recht verschiedene Componenten handelt.

Auch die rhomboëdrischen Mischkrystalle von $NaNO_3$ mit bis zu 22 % $NaClO_3$ mögen hier trotz ihrer analogen Constitution wegen der Verschiedenheit von N und Cl genannt werden; Mallard[1] hat sie beschrieben.

In den von Fock[2] bekannt gemachten monoklinen Krystallen von $(NH_4)_2S_2O_6 . 1\frac{1}{2}H_2O$ mit $\overset{II}{R}S_2O_6 . 1\frac{1}{2}H_2O$, wo $\overset{II}{R}$ = Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, dürften Doppelsalze vorliegen, da die beiden Componenten meist das Molecularverhältniss 9 : 2 zeigten; die erstere Componente krystallisirt ebenfalls monoklin, jedoch mit abweichenden Constanten, die letzteren sind nicht isolirt bekannt ($\overset{II}{R}S_2O_6 . 6H_2O$ triklin).

Vielleicht gehören hierher etwaige homogene Durchdringungen der regelmässig verwachsenen Substanzen Boleït $3[PbCl(OH) . CuCl . (OH)] . AgCl$ und Cumengeït $PbCl_2 . CuO . 2H_2O$[3].

Das Hauptcontingent stellen für diese Gruppe naturgemäss die complicirten organischen Körper; es handelt sich hier oft um Stellungsisomere oder auch um Homologe.

Darauf abzielende Versuche würden wahrscheinlich noch an vielen „morphotropen", vielleicht auch an einigen „pseudoracemen" Körpern Mischbarkeit feststellen.

So hat Hiortdahl[4] die Mischungsfähigkeit folgender Homologen festgestellt:

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 . NH_3 . CdBr_3 \\ C_6H_5 . NH_2 . CH_3 . CdBr_3 \\ C_6H_5 . NH_2 . C_2H_5 . CdBr_3 \end{array}\right.$$

Hjortdahl hat auch die regulären Alaune von Methylamin, Trimethylamin, Äthylamin und Amylamin (letzterer ist vielleicht tetartoëdrisch, was nach Traube von den Coniinalaunen

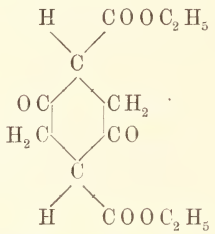
[1] Bull. Soc. min. de France. 7. 1884. p. 349.
[2] Zeitschr. f. Kryst. 14. 1888. p. 340.
[3] Vergl. Mügge, dies. Jahrb. 1903. Beil.-Bd. XVI. p. 352.
[4] Zeitschr. f. Kryst. 6. 1881. p. 458.

gilt) als untereinander sowie mit dem Ammoniakalaun isomorph bezeichnet.

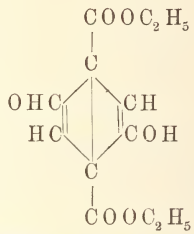
Auch die tetragonalen (Schabus und Haidinger) Verbindungen $N(C_2H_5)_4J_3$ und $N(CH_3)_4JCl_2$ sollen isomorph sein.

Hermann[1] hat Mischungen von Succinylobernsteinsäureester[2] mit p-Dioxyterephtalsäureester[3] (von ihm als Chinondihydro-p-dicarbonsäureester aufgefasst) beschrieben; die triklinen Mischkrystalle scheinen Mischungen der einander ähnlichen triklinen Modification der beiden Componenten zu sein; ausserdem treten noch rhombische Mischkrystalle auf!

Als Beispiel für die Art der chemischen Verschiedenheit auch der folgenden seien hier ausnahmsweise die Structurformeln wiedergegeben:



Succinylobernsteinsäureäther



p-Dioxyterephtalsäureäther.

Lehmann (l. c. I. 473) beschrieb Mischkrystalle von Dioxychinon-p-dicarbonsäureester und p-Dioxyterephtalsäureester, beide Componenten sowie die Mischungen triklin; Dioxychinon-p-dicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester, anscheinend in allen Verhältnissen mischbar; Tetraoxybenzol-p-dicarbonsäureester und Dioxychinon-p-dicarbonsäureester, Farbe der Mischkrystalle abweichend von derjenigen der Componenten; Tetraoxybenzol-p-dicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester, triklin, beschränkte Mischbarkeit; Tetraoxybenzol-p-dicarbonsäureester und p-Dioxyterephtalsäureester, nur die rhombische letztere Substanz vermag als Lösungsmittel zu fungiren.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **19**. 1886. p. 2235.

[2] Nach Muthmann aufzufassen als p-Dioxydihydroterephtalsäureester.

[3] Vergl. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**. 1886. p. 428.

Lehmann's Angaben gründen sich wohl lediglich auf mikroskopische Beobachtungen.

Muthmann[1] studirte folgende Mischungen:

Bariumsalz der $\begin{cases} \Delta_1 & \text{Tetrahydroterephtalsäure,} \\ \Delta_{1,3} & \text{Dihydroterephtalsäure,} \\ \Delta_{1,4} & \text{"} \\ \Delta_{1,5} & \text{"} \end{cases}$

Die Winkel der Componenten (die drei letzten sind stellungsisomer) stimmen bis auf wenige Minuten überein; rhombisch, wahrscheinlich alle mit $4 H_2 O$.

Ferner[2] die Stellungsisomeren $\left.\begin{cases} \Delta_{1,3} & \text{Dihydroterephtalsäuredimethylester} \\ \Delta_{1,4} & \text{"} \end{cases}\right\}$ monoklin

Mischbarkeit vollkommen; jedoch geometrische und optische Anomalien der Mischkrystalle.

Diese beiden Substanzen mischen sich auch mit Terephtalsäuredimethylester (5 %); letzterer rhombisch.

Constanten $\begin{cases} 1.\ a : b : c = 2{,}2408 : 1 : 3{,}5907, \ \beta = 87^0 13' \\ 2.\ a : b : c = 2{,}7817 : 1 : 1{,}5478, \ \beta = 74^0 14' \\ 3.\ a : b : c = 0{,}84281 : 1 : 3{,}0826 \end{cases}$

Trotz der abweichenden Axenverhältnisse sind geometrische Analogien vorhanden; die Mischkrystalle haben die Form des 1,3 Äthers resp. des 1,4 Äthers.

Sodann $\begin{cases} \text{p-Dioxypyromellithsäureester} \\ \text{p-Diamidopyromellithsäureester.} \end{cases}$

Die Winkel der Mischkrystalle sind denen der ersteren Substanz (monokline Modification) bis auf wenige Minuten gleich.

Muthmann[3] theilte ferner mit, dass das Diimid des Succinylobernsteinsäureesters und der p-Diamidoterephtalsäurediäthylester sich in allen Verhältnissen mischen; ersteres hexagonal trapezoëdrisch-tetartoëdrisch, $a : \dot{c} = 1 : 0{,}58867$, letzterer hexagonal rhomboëdrisch-hemiëdrisch, $a : \dot{c} = 1 : 0{,}6359$ stabil (monoklin labil). Mischkrystalle mit 50 % von jeder Componente zeigen die Form der ersteren, mit 80 % der letzteren die Form dieser, jedoch mit „gestörten" Endflächen.

---

[1] Zeitschr. f. Kryst. **19**. 1891. p. 357.

[2] Ebenda. **17**. 1890. p. 460.

[3] Ebenda. **15**. 1889. p. 390.

Schliesslich auf Grund geometrischer Ähnlichkeit für isomorph ausgegeben
- Diacetyl-p-oxyterephtalsäureäthylester, monoklin, a : b : c = 1,9292 : 1 : 1,2240, $\beta = 71^0 1'$
- Diacetyl-p-dioxysuccinylobernsteinsäureäthylester, monoklin, a : b : c = 1,9771 : 1 : 1,2240, $\beta = 69^0 47\frac{1}{2}'$

Ebenso
- Hexahydroterephtalsäurediphenylester, monoklin, a : b : c = 0,48619 : 1 : 0,35093, $\beta = 75^0 6'$
- Monobromhexahydroterephtalsäurediphenylester, monoklin, a : b : c = 0,4837 : 1 : 0,3709, $\beta = 72^0 31'$

Die zweite Substanz entsteht aus der ersten durch Substitution eines Atoms H durch Br.

Desgleichen
- α-Cinchendibromid, monoklin-hemimorph, a : b : c = 0,95699 : 1 : 0,86851, $\beta = 65^0 52'$
- Cinchenhydrobromid, monoklin-hemimorph, a : b : c = 0,85412 : 1 : 0,82796, $\beta = 63^0 7'$

Schliesslich haben bei einigen Substanzen abnorme Gefrierpunktserniedrigungen[1] des Lösungsmittels eine Mischbarkeit der betreffenden festen Körper vermuthen lassen.

Garelli[2] machte folgende derartige Fälle bekannt: Salicylsäure (monoklin, a : b : c = 1,0298 : 1 : 0,9179, $\beta = 88^0 38'$)[3] und m-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure (monoklin, a : b : c = 1,0508 : 1 : 4,2084, $\beta = 82^0 55'$), ebenso die o-, m- und p-Amidobenzoësäure (erstere rhombisch, a : b : c = 0,596 : 1 : 0,86); Resorcin und Brenzkatechin mit Phenol (ich fand: rhombisch, 100 . 010 . 110, a : b : c = 0.5985 : 1 : ?, spaltbar // 001), weniger das Hydrochinon (a) hexagonal, a : c = 1 : 0,659, b) monoklin, a : b : c = 2,6 : 1 : 1,56, $\beta = 73^0$); Bernsteinsäureanhydrid (rombisch, a : b : c = 0,5952 : 1 : 0,4617) mit Maleïnsäureanhydrid (rhombisch, a : b : c = 0,6408 : 1 : 0,4806).

Küster[4] verdanken wir die Kenntniss des Falles Naph-

---

[1] Vielleicht gehören auch einige der „eutektischen" Mischungen (Guthrie) zu anomalen Mischkrystallen.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie. **18**. 1895. p. 51; vergl. auch Ferratini und Garelli, Gazz. chimic. **22**. (2.) 1892. p. 245; **23**. (1.) 1893. p. 442; Garelli, ebenda. **23**. (2.) 1893. p. 354; **24**. (2.) 1894. p. 263; Garelli und Montanari, ebenda. **24**. (2.) 1894. p. 229.

[3] Die beigefügten Constanten wurden Rammelsberg's Handbuch entnommen.

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie. **17**. 1895. p. 357.

talin (monoklin, a : b : c = 1,3951 : 1,4278, β = 56° 31′) und β-Naphtol.

Paternó[1] machte weitere Beobachtungen:

Phenol (rhombisch, a : b : c = 0,5985 : 1 : ?) mit Benzol (rhombisch, a:b:c = 0,89:1:0,8); Naphtol und Naphtylamin mit Naphtalin; p-Oxydiphenylmethan mit Diphenylmethan.

Nach Bodländer (dies. Jahrb. 1899. Beil.-Bd. XII. 89) sind noch folgende Fälle bekannt:

Jod[2] (rhombisch, a : b : c = 0,4866 : 1 : 0,7324) mit Benzol (rhombisch, a : b : c = 0,89 : 1 : 0,8); Benzol mit Thiophen; Dihydronaphtalin mit Naphtalin; Tetrahydrodiphenyl mit Diphenyl (monoklin, a : b : c = 1,45 : 1 : 1,31, β = 84° 6′).

Die von Bodländer hier noch angereihten Gemische Äthylen-Chlorid, -Bromid, -Jodid, sowie Chloroform, Bromoform, Jodoform sind wohl doch als isomorph zu betrachten — oder wegen der grossen Differenz der Schmelzpunkte wahrscheinlicher als isopolymorph.

Optische Anomalien sind im Allgemeinen an den Mischkrystallen dieser Gruppe (im Gegensatz zu Gruppe 1) nicht beobachtet. Vielleicht darf man die Mehrzahl derselben nicht von den isomorphen Mischungen abtrennen, zumal die Erfahrung lehrt, dass in der Regel chemisch um so unähnlichere Substanzen ähnlich zu krystallisiren und sich zu mischen vermögen, je grösser der ihren Molekeln gemeinsame Atomcomplex ist. Wo man an obigen Mischungscomponenten bereits krystallographische Unähnlichkeit constatirt hat, da kann Isopolymorphie vielleicht theilweise als möglich gelten (z. B. Benzol, Phenol).

Muthmann hat solche „massenisomorphen“ Körper z. Th. „symmorph“ genannt.

Fock suchte sie folgendermaassen zu erklären: Jede der

---

[1] Gazz. chimica. **25.** (1.) 1895. p. 416.

[2] Bei dem von Sommerfeldt als Adsorption aufgefassten Jod-Jodkalium handelt es sich — von den Lösungseinschlüssen abgesehen — um Anhaften von concentrirter Lösung an Jodkaliumkrystallen, indem verdampfendes Jod sich in dem die etwas hygroskopischen Krystalle umgebenden Hauch von Mutterlauge löst.

betreffenden beiden Substanzen bildet verschieden grosse physikalische Molekeln; in derjenigen der einen Substanz vermag die andere einige chemische Molekeln durch ihre eigenen zu ersetzen.

Es erscheint jedoch sehr zweifelhaft, ob nicht die beiderlei chemischen Molekeln nur in ganz bestimmtem Mengen- und Lagenverhältniss innerhalb der Krystallmolekel im Gleichgewicht sind, so dass Doppelsalzmolekeln resultiren würden; ausserdem ist gerade bei weniger ähnlichen Substanzen die Mischung grösserer Molecülcomplexe wahrscheinlicher, im Gegensatz zu obiger Erklärung.

Vielleicht wird gerade das Studium dieser Gruppe von physikalischen Gemischen interessante Aufschlüsse geben; die krystallographischen Daten sind bisher nur spärlich. Auch thermodynamische Untersuchungen werden hier wohl günstigen Boden finden; so liesse sich die Unabhängigkeit der Bildungswärme solcher Mischkrystalle von der Temperatur prüfen, was bei anorganischen Verbindungen meist wegen der elektrolytischen Dissociation nicht wohl angängig ist.

3. Zeolithsubstanzen.

Nachdem bereits von Damour, Rammelsberg, Jannasch, Hersch, Clarke und Anderen Untersuchungen über die Constitution und auch speciell über den Wassergehalt von Zeolithen ausgeführt waren, wobei das Wasser zuweilen als „Constitutions"-, zuweilen als „Krystall"-Wasser, zuweilen als beiderlei z. Th. gedeutet worden, entdeckte G. Friedel [1], dass das Wasser mancher Zeolithe bei Wärmezufuhr continuirlich, nicht bei bestimmten Zersetzungs-Temperaturen und -Spannungen entweicht. Hierbei tritt eine Änderung des optischen Verhaltens, aber keine Trübung ein. Ferner zeigte sich, dass Analcim, Chabasit, Harmotom und Heulandit an Stelle des abgegebenen Wassers andere Stoffe absorbiren, wie H_2, CO_2, CS_2, H_2S, NH_3, $C_2H_5 . OH$.

Rinne (dies. Jahrb. 1887. II. 17; 1892. I. 12; 1897. I. 41; 1899. I. 1) hat weitere Untersuchungen angestellt und besonders die bei der Entwässerung eintretenden optischen Änderungen studirt.

[1] Bull. soc. franç. de min. **19**. 1896. p. 363; ebenda. **21**. 1898. p. 5.

Tammann[1] hat dann Dissociationscurven für Chabasit, Desmin, Gmelinit, Leonhardit, Laumontit, Phillipsit, Gismondin, Okenit, Natrolith, Skolezit, Pyrophyllit, Thomsonit und Prehnit genau ermittelt.

Analoge Verhältnisse fand Brauns[2] am sechsfach hydrirten Strychninsulfat, welches $1\,H_2O$ continuirlich abgiebt.

Buxhoevden[3] und Tammann[3] theilen Ähnliches über das Magnesiumplatincyanür mit; der Wassergehalt des sich ausscheidenden rothen — zwischen 0—45° C. beständigen — $MgPtCy_4$ variirt hier mit der Temperatur zwischen 6,25 und 6,8 Molekeln. Die unter der gesättigten Lösung befindlichen Krystalle besitzen also die gleiche Dampftension wie diese (bei 19° C. = 7—15,7 mm).

Auch die von Wyrouboff[4] beschriebenen Oxalate: $\overset{III}{R}_2O_3 . 6C_2O_4 . 3\overset{I}{R}_2O$ ($\overset{III}{R}$ = Al, Cr, Fe; $\overset{I}{R}$ = Li, Na, K, Rb, Tl) besitzen z. Th. stetige Hydratationscurven.

Ähnliche Substanzen hat Schimper[5] in gewissen krystallisirten Proteinen kennen gelehrt, die z. Th. aus Aleuronkörnern, z. Th. aus animalischen Zellen, z. Th. künstlich gewonnen waren.

Es sind regulär-tetraëdrische, sowie rhomboëdrisch-hemiëdrische Krystalle von schwacher Doppelbrechung[6], die unter Wasseraufnahme eine Quellung — ohne Flächenkrümmung — zeigen; die auftretenden Winkeländerungen gehorchen offenbar denselben Gesetzen wie die thermische Ausdehnung: Erhaltung der Symmetrie und des Zonenverbandes. Bei der Quellung steigen Lichtbrechung und Doppelbrechung.

Jener Quellung entsprechend findet am Analcim infolge vollständiger Wasserabgabe eine Contraction (um 2,15 Volumprocente) statt.

---

[1] Wiedem. Ann. **63**. 1897. p. 16.

[2] Die optischen Anomalien der Krystalle. 1891. p. 313.

[3] Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **15**. 1897. p. 319; Wiedem. Ann. **63**. 1897. p. 16.

[4] Bull. de la soc. franç. de min. **23**. 1900. p. 65.

[5] Zeitschr. f. Kryst. **5**. 1880. p. 132.

[6] Die hohe Symmetrie und geringe Doppelbrechung dieser den Colloiden anscheinend nahestehenden Körper ist interessant.

Die Erkenntniss, dass alle diese Körper nach theilweiser Entwässerung stets wiederum homogene Phasen darstellen und nicht inhomogene Gemenge eines ursprünglichen Hydrates mit einer um eine einfache rationale Molecülzahl wasserärmeren Substanz, diese Erkenntniss hat keineswegs zu einer einheitlichen Auffassung jener Erscheinung geführt.

So schloss Rinne aus den die Entwässerung begleitenden optischen Änderungen, dass das Wasser (resp. der substituirte Stoff) den Zeolith gleichmässig durchdringe, keine Verdichtungen bilde, während Bodländer Adsorptionen anzunehmen geneigt ist.

Kürzlich warf Sommerfeldt[1] die Frage auf: Liefern während der Wasseraufnahme eines Zeolithes die Anfangs aufgenommenen Mengen (pro Einheit berechnet) andere Wärmetönungen als die später aufgenommenen?

Für physikalische Gemische gilt bei geringer Löslichkeit der Satz, dass die Mischungswärme nahezu unabhängig von der Concentration ist; auch lässt sich in diesem Fall die Mischungswärme nach dem zweiten Hauptsatz aus den Wasserdampfspannungen der festen Phase und ihrer Umgebung berechnen. Sommerfeldt fand nun diese Grösse am Analcim experimentell von anderer Ordnung als die berechnete. Es scheinen hier also thermodynamische Sätze nicht anwendbar zu sein, und Sommerfeldt schliesst hieraus auf Adsorptionen.

Von isomorphen Mischkrystallen unterscheiden sich die Zeolithsubstanzen schon dadurch, dass die Molekeln des in ihnen vertheilten Stoffes sich offenbar zwischen diejenigen des Lösungsmittels lagern, anstatt sie zu substituiren. Es ist nun — wie wir auch die Erscheinung auffassen — wohl anzunehmen, dass bei vollständiger Homogenität jede Masche des Molekelnetzes gleich viele H_2O-Molekeln festhält, dass also ähnliche einfache Proportionen resultiren werden wie bei den gewöhnlichen Hydraten, deren Structur wir uns auch ähnlich denken können.

Vielleicht ist nun die Wasserabgabe von Zeolithen nicht principiell von derjenigen der normalen Hydrate verschieden,

[1] Herr Dr. Sommerfeldt-Tübingen hatte die Güte, mir seine bezügliche Habilitationsschrift, die demnächst erweitert in einer Zeitschrift erscheinen soll, zuzusenden.

sondern nur auf zwei Structureigenthümlichkeiten zurückzuführen: 1. Dass das Netz der Silicatmolekeln den H_2O-Molekeln freien Durchgang gestattet, 2. dass jenes bei Wasserverlust als ganzes in dasjenige des Anhydrids homogen übergeht, während die gewöhnlichen Hydrate bei Wasserverlust einen Einsturz des Krystallgebäudes und eine aggregatförmige Orientirung der Salzmolekeln in die abweichende Anhydridstructur erfahren.

Der Analcim z. B. entspricht nach den Analysen genau der Formel: $NaAl(SiO_3)_2 . H_2O$; er giebt sein Wasser continuirlich ab und stellt in jedem Stadium eine homogene Phase dar. Denkt man sich die Molekeln $NaAl(SiO_3)_2$ nach einem Würfelgitter geordnet, die einzelnen Würfelmaschen centrirt durch eine H_2O-Molekel, so erhält man das Mengenverhältniss der chemischen Formel. Beim Erwärmen verdampfen einige Molekeln H_2O, besonders aus den äusseren Würfelcentren; die übrigen vertheilen sich sofort (vielleicht infolge von Dampftension oder Lösungstension) derart, dass nichtcentrirte Würfel gleichmässig zwischen den centrirten vertheilt sind und so weiter. Dem entstehenden Anhydrid kommt dieselbe Würfelanordnung der Silicatmolekeln zu wie dem Hydrat. Dass hierbei eine Contraction des Krystalls eintritt, wie Friedel beobachtete, ist erklärlich.

Solche Vorstellungen scheinen besonders gut mit Rinne's Angabe übereinzustimmen, dass am Desmin der sich unter continuirlichem Wasserverlust ändernde optische Axenwinkel jedesmal dann die Nulllage durchläuft, wenn eine ganze Zahl von Wassermolekeln abgespalten ist. Es treten also anscheinend[1] drei optisch-einaxige Phasen von Hydratzusammensetzung auf, was bei Annahme von Lösungen oder von Adsorptionen als ein ausserordentlicher Zufall angesehen werden muss.

Ähnliche Continuitäten finden wir ja auch hinsichtlich der Verflüchtigungstemperaturen mancher einfacher chemischer Verbindungen, z. B. am Salmiak.

---

[1] Es bleibt noch zu constatiren, ob bei einer bestimmten Temperatur für sämmtliche Wellenlängen Einaxigkeit vorhanden ist.

4. Dilut gefärbte Krystalle.

Unter den Mineralien sind allochromatisch dilut gefärbte Krystalle schon sehr lange bekannt.

Künstliche Färbung hat wohl zuerst Senarmont[1] an dem nach ihm benannten monoklinen $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$ hervorgerufen, indem er dieses Salz aus concentrirter Campèche-Lösung sich in der Siedehitze abscheiden liess. Die Krystalle, die leider sehr schnell verwittern, sind im Allgemeinen anscheinend ganz homogen und zeigen kräftigen Pleochroismus, karminroth bis violett. Senarmont constatirte Winkelschwankungen bis zu 1°, die er der Einlagerung des Farbstoffes zuschreibt; auch bemerkte er, dass die Krystalle in der Farbstofflösung mit anderen Flächen auflagen als in reiner Mutterlauge. Das Nitrat lässt sich auch färben mit Fernambuk, Indigo, Safran, dem Farbstoff von *Roccella tinctoria* und dem von *Croton tinctorium*.

Die Idiocyclophanie der gefärbten Krystalle wurde von Bertin[2] studirt.

Scheurer-Kestner[3] erhielt aus heissen salzsauren Curcuma-, Fernambuk- oder Indigo-haltigen Lösungen gefärbte Krystalle von Arsenik; mir gelang dies nicht.

v. Seherr-Thoss[4] theilt Färbung von Ammoniumphosphat (tetragonal) durch Hämatoxylin mit; Pleochroismus $\parallel \overset{|}{c}$ gelb, $\perp \overset{|}{c}$ roth. Absorptionsbüschel.

Kny[5] giebt Färbung von Kalkoxalat mit Eosin an; es handelt sich wohl um das in Pflanzenzellen beobachtete tetragonale $Ca(COOH)_2 . 3H_2O$.

Ambronn[6] erwähnt die Färbung von Zucker durch Congoroth (sie gelang mir an Rohrzucker nicht), sowie von Narceïn durch Jod wie durch Congoroth (alkoholische Lösung).

O. Lehmann[7] machte bekannt, dass Paraoxybenzoësäure,

---

[1] Ann. Chim. Phys. (3.) **41**. 1854. p. 328.

[2] Zeitschr. f. Kryst. **3**. 1878. p. 454.

[3] Répert. chim. appliquée. 1862. p. 406.

[4] Wiedem. Ann. **6**. 1879. p. 270.

[5] Ber. d. deutsch. botan. Ges. **5**. 1887. p. 387.

[6] Ebenda. **7**. 1889. p. 113.

[7] Zeitschr. f. physik. Chemie. **8**. 1891. 543; Wiedem. Ann. **51**. 1894. p. 47.

Metaoxybenzoësäure, Zimmtsäure, Oxalsäure, Meconsäure, Hippursäure, Phtalsäure, Bernsteinsäure, Chininsulfat, Maleïnsäure, Anilsäure, Veratrinsäure, Sulfocarbamid, Succinamid, Protocatechusäure, Papaverin, Mesaconsäure, Hämatoxylin, Benzoïn, meconsaures Narceïn, durch eine Reihe organischer Farbstoffe gefärbt, aus der gemischten Lösung krystallisiren. Bernsteinsäure färbt sich durch Malachitgrün nur bei Gegenwart von Meconsäure. Letztere, durch Methylviolett, Purpurin oder Methylorange gefärbt, zeigt typische Sectorenbildung.

Manche Substanzen färben sich nur bei Gegenwart von zwei Farbstoffen.

Letztere Angabe erscheint mir bedenklich; überhaupt gründet sich anscheinend alles auf mikroskopische Beobachtungen.

Häufig stellte Lehmann bei diesen Experimenten Trichitenbildung oder auch ein Aufblättern fest, was ja auch Vater[1] an künstlichem, gefärbtem Kalkspath wahrnahm.

Retgers[2] bespricht durch Wasserblau himmelblau gefärbtes $BaCl_2 . 2H_2O$ (nach meinen Beobachtungen scheint es sich um regelmässige Verwachsungen zu handeln!), durch Nigrosin violett gefärbtes KNO_3 (ich beobachtete nur äusseres Anhaften von Farbstoffpartikeln und Lösungseinschlüsse), durch Indulin oder auch durch Nigrosin pleochroitisch gefärbtes NH_4NO_3 (mittels Nigrosin erhielt ich auch hier keine Färbung).

Hlawatsch[3] studirte den Einfluss diluter Färbung auf die Brechungsexponenten von Quarz, Flussspath, Sillimanit; schon vorher hatte Dufet[4] an verschieden gefärbten Quarzen differirende Brechungsindices gefunden.

Gaubert[5] erhielt aus concentrirter Methylenblaulösung gefärbte Krystalle von $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$; die Mischkrystalle von $Sr(NO_3)_2$ mit einem der beiden anderen zeigten tiefere Färbung als jenes Nitrat für sich allein. Formen: {111}, {100}; letzteres herrschte in den dunkler gefärbten (aus heisser Lösung gewonnenen) Individuen mehr

[1] Zeitschr. f. Kryst. **24**. 1895. p. 366.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie. **12**. 1893. p. 583.
[3] Zeitschr. f. Kryst. **27**. 1897. p. 605.
[4] Bull. soc. min. de France. **13**. 1890. p. 271.
[5] Ebenda. **23**. 1900. p. 211.

vor als sonst, auch waren die an {100} angrenzenden Sectoren meist stärker als die an {111} grenzenden gefärbt. Pleochroismus: senkrecht zur äusseren Begrenzungsfläche jedes Sectors violett, parallel derselben blau. Mit dem Pleochroismus der Methylenblaukrystalle stimmt dies überein, falls man Nädelchen des Farbstoffes in jedem Sector parallel der äusseren Begrenzungsfläche eingelagert annimmt.

Es mag diesen Angaben, die ich bestätigen kann, noch hinzugefügt werden, dass der Pleochroismus der Nitratkrystalle, deren Farbe u. d. M. etwa derjenigen von Dünnschliffen des von Wyrouboff untersuchten Wölsendorfer Flussspathes gleicht, nicht so ausgeprägt ist als derjenige gleichfarbiger Methylenblau-Nädelchen; es würde sich dies erklären aus der verschiedenen — eventuell regelmässigen — Orientirung der Nädelchen innerhalb jeder Begrenzungsebene. Die Symmetrie der Farbstoffkrystalle (drei anscheinend zu einander senkrechte Flächenpaare, von denen zwei Oberflächenfarbe zeigen) scheint tetragonal oder rhombisch zu sein; nur die feinsten Nädelchen sind durchsichtig, sie zeigen gerade Auslöschung. Ihre Oberflächenfarbe ist an den gefärbten Nitraten nicht wohl wahrnehmbar.

Die Menge des eingelagerten Farbstoffs schätzt Gaubert auf $\frac{1}{7500}$ des Gesammtgewichtes.

Es ist klar, dass solche Einlagerungsfähigkeit nicht speciell Farbstoffen eigenthümlich ist, dass man eben solch geringe Mengen anderer Substanzen nicht wahrnehmen, oft auch chemisch nicht nachweisen kann; und wenn letzteres gelänge, könnten Lösungseinschlüsse vorliegen, während bei Färbung oft ein Pleochroismus entscheidet.

Gaubert nimmt also Einlagerung kleiner Krystalle an und glaubt erstere auf gleiche Oberflächenspannung der Lösung gegenüber der Begrenzung des Nitrates, sowie gegenüber den seitlichen Flächen der Methylenblaukrystalle zurückführen zu dürfen. Diese Erklärung erscheint — Einlagerung von Farbstoffindividuen vorausgesetzt — nicht zutreffend; denn es müssten dann die einmal aufgelagerten Kryställchen normal zu ihrer Längsrichtung ebenso schnell fortwachsen wie das Nitrat, so dass grosse Farbstoffkrystalle zu Stande kämen, während doch stets nur dilute Färbung beobachtet wird.

Je grösser die Capillarconstanten der Lösung gegenüber den in ihr sich bildenden Krystallflächen sind, um so langsamer wird der Krystall wachsen; je träger[1] derselbe wächst, um so mehr neue Krystallisationskerne müssen sich bilden (obwohl dadurch die Gesammtoberfläche der festen Phase mehr vergrössert wird als durch Fortwachsen eines einzigen Krystalls).

Und eben solche Substanzen werden sich besonders leicht in Form vieler winziger Kryställchen anderen anlagern, weil dadurch ihre freie Oberfläche verkleinert wird; sie werden sich ferner mit solchen Flächen anlagern, denen gegenüber die Capillarconstante der Flüssigkeit besonders gross ist. Natürlich spielt bei solchen Auflagerungen auch der Träger eine Rolle.

Thatsächlich bildet das Methylenblau oft sehr winzige faserartige Individuen, während diejenigen von anscheinend maximaler Grösse das Aussehen einer nicht ganz parallelen Gruppirung kleinerer haben.

Färbung von nicht im Wachsthum begriffenen Krystallen hat man mehrfach durch Erhitzen, durch Kathodenbestrahlung, sowie mittelst radioactiver Körper erzielt.

Was nun endlich die Frage nach der Art der Farbstoffeinlagerung betrifft, so ist Folgendes zu sagen:

Soweit Angaben hierüber vorliegen, schieden sich gefärbte Krystalle stets aus solchen Lösungen aus, die sowohl hinsichtlich der gefärbten wie auch der färbenden Substanz für sich allein gesättigt waren.

Nun haben wir z. B. bei Herstellung der Gaubert'schen Krystalle:

3 Componenten $\left\{\begin{array}{l} \overset{II}{R}(NO_3)_2 \\ \text{Methylenblau} \\ \text{Wasser} \end{array}\right.$

Phasen, entweder 2 $\left\{\begin{array}{l} \text{gesättigte gemischte Lösung} \\ \text{homogen gefärbte Nitratkrystalle} \end{array}\right.$

oder 3 $\left\{\begin{array}{l} \text{gesättigte gemischte Lösung} \\ \text{Nitratkrystalle} \\ \text{eingelagerte Methylenblaukrystalle.} \end{array}\right.$

[1] Es ist mehrfach beobachtet worden, dass Krystalle eine gewisse Grösse nicht zu überschreiten vermögen.

Bei der ersten Annahme ergeben sich also zwei Phasen, gebildet aus drei Componenten; das System wäre trivariant, es müssten bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur verschiedene Lösungen mit den gefärbten Krystallen im Gleichgewicht sein. Das widerspricht aber der Beobachtung, dass nur die unter den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen an Nitrat allein sowie an Methylenblau allein gesättigte Lösung die gefärbten Körper liefert.

Im zweiten Fall ist das System divariant, d. h. nur Druck und Temperatur stellen unabhängige Variable dar.

Hieraus folgt mit Sicherheit, dass es sich bei den Gaubert'schen und allen analog gebildeten dilutgefärbten Krystallen um mechanische Gemenge, eventuell regelmässige Verwachsungen, nicht aber um physikalische Gemische handelt. Ob den pleochroitisch dilut gefärbten Substanzen stets nur krystalline Farbstoffe eingelagert sind, soll hier dahingestellt bleiben.

Schluss.

Von der Natur der Mischkrystalle vom Salmiaktypus und der Zeolithsubstanzen wird man sich erst dann ein Bild machen können, wenn die Gleichgewichtsverhältnisse gleicher und ungleicher Krystallmolekeln physikalisch bearbeitet sein werden; nur über die chemische Zusammensetzung der eingelagerten Substanzen lässt sich zuweilen etwas aussagen.

Hinsichtlich der massenisomorphen Körper erscheinen eingehendere krystallographische und physikalische Untersuchungen lohnenswerth.

Alle dilut gefärbten Krystalle vom Typus des Senarmont'schen und des Gaubert'schen — es wird wohl das Gros sein — scheiden auf Grund der Phasenlehre aus der Gruppe der festen Lösungen aus.

Königsberg i. Pr., Mineralog.-geolog. Institut.

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: 1903

Band/Volume: 1903_2

Autor(en)/Author(s): Johnsen Arrien

Artikel/Article: Die anomalen Mischkrystalle. 93-138