Die Eisensalmiak-Mischkristalle.

Von

O. Lehmann.

Der Eisensalmiak, ein schon im Mittelalter gebrauchtes chemisches Präparat, wurde früher für eine chemische Verbindung gehalten, obschon seine Zusammensetzung keine gleichmäßige ist¹. GEIGER², welcher letztere bestimmte, sagt: „Diese Versuche bestätigen die von BUCHHOLZ gemachte Beobachtung, daß sich der Salmiak durch Kristallisation in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen mit Chloreisen verbinden könne. Es scheinen diese Verbindungen nicht nach bestimmten Proportionen der Mischungsgewichte zusammenzutreffen, sondern ein allmählicher Übergang des Eisengehalts stattzuhaben, abhängig von den Mengenverhältnissen des Salmiaks und salzsauren Eisenoxyds, wie dieses die Zerlegungen der erhaltenen Salze dartun. Es zeigt dieses eine geringe Verwandtschaft des Salmiaks zu dem Chloreisen im Maximum an; diese geringe Verwandtschaft beider Mischungen zueinander gibt sich noch dadurch zu erkennen, daß schon eine schwache

¹ Eine Abbildung der u. d. M. zu beobachtenden Kristalle findet man in M. FR. LEDERMÜLLER, Mikroskopische Gemüths- und Augenergötzung. Nürnberg 1763. p. 24. Taf. XI, unter der Bezeichnung „Ens Veneris“, mit der Bemerkung: „So wird gemeinlich dieses Sublimat von dem Salze des Stahls oder Eisens wiewohl unrecht benennet, weil es nicht ex Venere oder Kupfer, sondern ex Marte aus Eisen oder Stahl mit Salmiak bereitet wird; daher es fügliches Ens Martis heißen könnte. . . . Die Kristalle stellen fast allemal . . . einige zweischneidige Dolche und kurze Schwerdter vor.“

² GEIGER, Rep. f. Pharm. 13. 422. 1822.

Hitze hinreicht, sie zum Teil zu trennen. Denn erhitzt man die luftbeständigen Kristalle so lange, bis sie ganz undurchsichtig geworden, so ziehen sie jetzt Feuchtigkeit aus der Luft an¹. Das Maximum, welches der Salmiak von anderthalb Chloreisen aufnehmen kann, um ein luftbeständiges Salz zu bilden, ist 5,125 im Hundert. Also auf 28 Mischungsgewichte Salmiak 1 Mischungsgewicht Chloreisen.“

F. L. WINCKLER², welcher die Versuche wiederholte, schreibt: „Löst man 1 Teil kristallisiertes Eisenchlorid und 10 Teile Salmiak in 20 Teilen destillierten Wassers, erhitzt die Mischung bis zum Kochen und filtriert kochend heiß in ein mehr hohes als weites, zuvor erwärmtes Gefäß, so erhält man durch einmalige Kristallisation eine sehr beträchtliche Quantität Eisensalmiak in großen, äußerst regelmäßigen Kristallen und von stets gleichem Eisenchloridgehalt; letzterer beträgt nach meiner Erfahrung genau 0,862 %“.

Veränderliche chemische Konstitution hatte man übrigens auch häufig bei wohlkristallisierten Mineralien gefunden, was keinen Anlaß gab, dieselben nicht als chemische Verbindungen zu betrachten. So schreibt J. N. v. FUCHS³ bezüglich der wechselnden Mengen von Kalk und Eisenoxyd im Gehlenit, er halte das Eisenoxyd für einen „vikariierenden Bestandteil“, einen Stellvertreter von fast ebensoviel Kalk, welcher bei der Abwesenheit des Eisenoxyds zur Ergänzung noch vorhanden sein mußte, um mit den übrigen Bestandteilen in das gehörige Verhältnis zu treten. Um die mannigfaltigen, tatsächlich zu beobachtenden Mengen vikariierender Bestandteile zu erklären, müßte angenommen werden, das Kristallmolekül sei ein Aggregat sehr vieler chemischer Moleküle. Nach E. MITSCHERLICH⁴ ist derartige Vertretung gebunden an chemische Analogie und gleiche Kristallform. Lange Zeit blieb diese Theorie der Isomorphie die herrschende. In

¹ Nach meiner Ansicht ist die Trübung Folge der Zersetzung des mit Salmiak zu Mischkristallen vereinigten Doppelsalzes, dessen Zusammensetzung nach FRITSCHÉ (Journ. f. prakt. Chem. 18. 485. 1839) ist: $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

² F. L. WINCKLER, Rep. f. Pharm. 17. 150. 1839.

³ J. N. v. FUCHS, Schweigger's Journ. 15. 382. 1815.

⁴ E. MITSCHERLICH, Ann. Chim. Phys. 19 350. 1822.

Fällen, in welchen sie nicht zutreffend war, nahm man an, es handle sich überhaupt nicht um homogene Kristalle, sondern solche, die kleine fremde Partikelchen als Einschlüsse enthalten. Beispielsweise hatte H. DE SÉNARMONT¹ aus einer mit Farbholzextrakt gefärbten Lösung von Strontiumnitrat dichroitisch-gefärbte wasserhaltige Kristalle erhalten, obschon sicherlich das Farbholzextrakt nicht isomorph mit dem Strontiumnitrat sein konnte. Er sieht die Ursache dieses Dichroismus in zwei gleichzeitig wirkenden Ursachen: „d'une fonction biréfringente exercée par la matière cristalline proprement dite, et d'une fonction absorbante exercée par quelque substance colorée étrangère à la cristallisation, accidentellement répartie dans ses interstices, à la manière des souillures que les cristaux empruntent à des eaux mères impures“. Er fügt noch bei, daß sich Natronsalpeter regelmäßig orientiert an Kalkspatkristalle anlagert, bezeichnet dies aber als eine Tatsache „appartenant à un tout autre ordre d'expériences, mais qui n'est pas sans intérêt par lui-même“.

Beobachtungen über regelmäßige Verwachsungen der letzteren Art, speziell bei Salmiak und Kupferchlorid—Chlorammonium² hatten mich nun zur Untersuchung des Eisensalmiaks geführt, mit dem Ergebnis³, daß 1. die sich ausscheidenden Kristalle bedeutend dunkler gefärbt sind als die Lösung, daß sich 2. ein heller Hof⁴ um sie bildet, so daß die Färbung der Kristalle unmöglich durch Aufnahme von Einschlüssen von Mutterlauge oder Umwachsen feiner Partikelchen gedeutet werden kann, daß 3. auch schon geringe Farbstoffaufnahme das Wachstum der Kristalle bedeutend beeinflusst⁵, während einfache Einschlüsse gar nicht stören. Die betreffende Stelle lautet:

¹ H. DE SÉNARMONT, Compt. rend. 38. 101. 1854.

² O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 1. 494. 1877.

³ O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 8. 528. 1883.

⁴ Über solche Höfe bei künstlicher Färbung von Kristallen siehe meine Schrift: Die scheinbar lebenden Kristalle. Eßlingen, J. F. Schreiber. 1907. Fig. 78 u. 93; ferner: Molekularphysik. 1. Taf. V. 1888.

⁵ Eine Abbildung nach photographischer Aufnahme, aus welcher durch Verminderung der Skelettbildung die Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit erkannt werden kann, ist gegeben in meinem Buch Molekularphysik. 1. Taf. III. 1888.

„Wird der kristallisierenden Salmiaklösung auch nur eine Spur von Eisenchlorid zugesetzt, so verschwindet die Neigung zur Bildung oktaedrischer Formen gänzlich und es treten scharfkantige, regelmäßig gebildete Würfel auf (Fig. 43). Wird nun der Zusatz von Eisenchlorid so sehr vergrößert, daß die Flüssigkeit merklich gelb gefärbt erscheint, so macht sich alsbald ein weiterer Einfluß des Zusatzes geltend, indem nun auch die Kristalle sich mit einer gelben Schicht überziehen, und zwar von weit dunklerem Ton als die Lösung selbst, gerade als ob die Kristalle den Farbstoff der Lösung mit großer Kraft an sich heranzögen und auf ihrer Oberfläche fixierten (Fig. 44). Die nun neu entstehenden Kristalle erscheinen durch ihre ganze Masse hindurch gelb gefärbt, und Beobachtung im polarisierten Licht zeigt beginnende Doppelbrechung. Je mehr der Zusatz zum Eisenchlorid vergrößert wird, um so mehr wächst auch die Intensität der Färbung der Kristalle, welche bis zu einem sehr dunklen Rotgelb ansteigen kann¹. Die Beobachtung im polarisierten Licht zeigt dann einen höchst auffälligen Dichroismus Bei sehr stark vergrößertem Zusatz an Eisenchlorid treten neben diesen gefärbten Salmiakkristallen Kristalle eines Doppelsalzes von Salmiak und Eisenchlorid auf Die Übereinstimmung des Dichroismus legt die Vermutung sehr nahe, daß es gerade diese Doppelverbindung von Salmiak und Eisenchlorid ist, die in feinsten Verteilung mit der Substanz der Salmiakkristalle gemengt die eigentümliche Färbung dieser letzteren hervorruft. Die Färbung würde also einer Art Mischung (Legierung) der beiden kristallisierbaren Substanzen entsprechen, welche mit dem Vorgang der Mischung zweier Flüssigkeiten sogar in der Hinsicht eine Ähnlichkeit zeigt, als ein bestimmter Sättigungspunkt eintritt, von welchem an die Salmiakkristalle kein weiteres Eisenchlorid mehr aufzunehmen imstande sind.“

Diese Mitteilungen setzen übrigens die Kenntnis meiner früheren Beobachtungen über Kristallisation im allgemeinen und über Einmischung von Kupferchlorid—Chlorammonium

¹ Um die Kristalle sehr schön zu erhalten, muß die Lösung stark mit Salzsäure angesäuert werden.

in Salmiakkristalle im besonderen voraus¹, welche in erster Linie ergeben hatten: Kristallinische Ausscheidung einer Substanz aus einer Flüssigkeit findet nur dann statt, wenn dieselbe in der Flüssigkeit gelöst ist und die Konzentration auf irgend eine Weise über den Sättigungspunkt erhöht wird.

Zu dieser Auffassung war ich gelangt durch die Beobachtung, daß das Kristallwachstum bei ruhender Lösung wesentlich beeinflußt wird durch die Art der Diffusionsströmung im Hofe der Kristalle, d. h. in dem Gebiet, in welchem die Konzentration von Übersättigung bis zu der an der Kristalloberfläche herrschenden Sättigung abfällt.

Wären z. B. bei der Kristallisation von Salmiak tatsächlich nicht Salmiakmoleküle in Lösung, sondern nur Ammoniak- und Salzsäuremoleküle oder Ionen, und würde erst unmittelbar an der Kristalloberfläche deren Vereinigung zu Salmiakmolekülen stattfinden, so wäre nicht verständlich, weshalb z. B. Erhöhung der Zähigkeit der Lösung etwa durch Zusatz von Zucker die Struktur der Kristalle, d. h. die Vollkommenheit der Parallelrichtung der Moleküle beeinflußt, derart, daß Krümmung und Verzweigung der Kristalle und schließlich Bildung von Sphärokristallen² erfolgt. Sowohl mit den älteren Auffassungen von BERTHOLLET u. a., wie mit den neueren von ARRHENIUS u. a. stand freilich mein Ergebnis in Widerspruch.

Nach BERTHOLLET³ sind Lösung und Kristallisation chemische Vorgänge. „Die Kohäsion der kleinsten Teile eines Körpers ist eine Folge von der gegenseitigen Verwandtschaft dieser Teilchen“ „Nichts anderes als die gegenseitige Anziehung der Teilchen einer Salzmasse ist es auch, was die Kristallisation bewirkt“ „Wenn die Auflösung so weit gekommen ist, daß das Wasser nichts mehr auflöst, so erfolgt der Stillstand nicht deswegen, weil nun die Verwandtschaft des Salzes zum Wasser erschöpft wäre, sondern

¹ O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 1. 453. 1877.

² Siehe auch mein Buch: Flüssige Kristalle. Leipzig 1904. p. 121.

³ C. L. BERTHOLLET, Unters. über d. Gesetze d. Verwandtschaft, 1801.

OSTWALD's Klassiker. Leipzig 1896. p. 21 u. ff., 106 u. ff.

deswegen, weil das Wasser nicht mehr imstande ist, den Widerstand der Kristallisationskraft zu überwältigen.“

BERTHOLLET'S Vorstellung war übrigens, daß nicht die Größe der Kräfte allein maßgebend sei, sondern ebenso sehr auch die Masse, wie bei andern chemischen Vorgängen. Vergrößerung der Masse des Wassers bedingt tatsächlich Fortschreiten des Auflösungs Vorgangs. Präzise Formulierung des Massenwirkungsgesetzes erfolgte später durch GULDBERG und WAAGE. R. KREMANN¹ bemerkt: „In neuerer Zeit bricht sich die von GULDBERG und WAAGE (OSTWALD'S Klassiker 104. 17) schon ausgesprochene Ansicht, daß die Lösungen zum allergrößten Teil als lose Verbindungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aufzufassen seien, immer mehr Bahn.“ Gleiches gilt nach ABEGG² von isomorphen Mischungen, und nach F. HABER³ ist fraglich, ob wir „als die Grunderscheinung der Adsorption bei den festen kristallisierten Stoffen nicht die Absättigung der Affinitäten betrachten sollen, welche von den in der Oberfläche gelegenen Atomen in den Nachbarraum hinausgehen. Nach der neuesten auf Grund der Versuche von M. v. LAUE u. a. gebildeten Ansicht von P. GROTH⁴ geht aus den Untersuchungen von W. H. BRAGG und W. L. BRAGG⁵ „unwiderleglich hervor, daß in Kristallen von „Molekülen“ nicht mehr die Rede sein kann und daß es sich bei Kristallstruktur nur um das Gleichgewicht von Atomkräften handelt“. Die Atome sind hiernach direkt durch ihre chemischen Valenzen zu Raumgittern verbunden, Kohäsion ist nur die Gesamtwirkung der chemischen Valenzen⁶.

Daß fertig gebildete Kristallmoleküle zwischen den Molekülen des Lösungsmittels herumwandern, so etwa wie nach der kinetischen Gastheorie Sauerstoffmoleküle zwischen den Stickstoffmolekülen der Luft, ist nach dieser Theorie der

¹ R. KREMANN, Liebenfestschrift 1906. 386.

² R. ABEGG, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**. 353. 1904.

³ F. HABER, Zeitschr. f. Elektrochemie. **20**. 521. 1914. Diskussion.

⁴ P. GROTH, Zeitschr. f. Krist. **54**. 65. 1914.

⁵ W. H. BRAGG und W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London. **A 89**. 277, 468. 1913.

⁶ Vergl. ferner P. DEBYE, Ann. d. Phys. **34**. 170. 1911; **39**. 789. 1912; — Phys. Zeitschr. **13**. 97. 1912. — E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. **39**. 257. 1912. — W. C. MC. C. LEWIS, Zeitschr. phys. Chem. **78**. 24. 1912 u. a.

Kristallisation ausgeschlossen. An der Kristalloberfläche findet beim Wachstum eine chemische Reaktion statt, wobei Zersetzungs- und Verbindungswärme sich gegenseitig nahezu aufheben müssen, da die Kristallisationswärme nur klein ist. Mit der Entdeckung der flüssigen Kristalle steht nun aber diese Theorie meines Erachtens in unlösbarem Widerspruch. Da es stetige Übergänge zwischen festen und flüssigen Kristallen gibt, ist sie genötigt, auch die letzteren nicht als Aggregate von Molekülen, sondern von Atomen zu betrachten — ich nenne sie deshalb „Atomgruppierungstheorie“ —, also, da bei flüssigen Kristallen, wie deren optisches Verhalten beweist, die Gruppierung z. B. eine radiale sein kann, obschon an den betreffenden Stellen die Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Oberflächenspannung usw.) ganz dieselben sind wie an andern Stellen, zuzugeben, daß 1. eine radiale Gruppierung der Atome möglich ist, 2. daß, wenn sie eintritt, keine merkliche Änderung der Eigenschaften hervorgerufen wird, obschon beides nach der tausendfältig bewährten Theorie der chemischen Struktur unmöglich ist. Demgemäß dürfte die Atomgruppierungstheorie schon allein aus diesem Grunde unhaltbar sein, ganz abgesehen davon, daß sie viele andere Erscheinungen, z. B. die Verschiedenheit von chemischer und physikalischer (molekularer) Isomerie, nicht zu erklären vermag.

Die zweite Theorie, welche sich mit der Existenz flüssiger Kristalle und meiner Auffassung, daß die Kristalle aus Molekülen bestehen, die bereits in der Lösung vorhanden sind (oder sich während des Kristallisationsprozesses unter Aufrechterhaltung eines chemischen Gleichgewichtszustandes in derselben neu bilden), ebenfalls nicht vereinigen läßt, ist die Theorie der Identität der Moleküle in den drei Aggregatzuständen und polymorphen Modifikationen eines Stoffs, welche ich kurz „Identitätstheorie“ zu nennen pflege. Sie ist anfänglich hervorgegangen aus der der BERTHOLLET'schen Lehre von der chemischen Massenwirkung scheinbar entgegengesetzten Lehre von der Konstanz der chemischen Verbindungsgewichte, welche durch DALTON's Atomtheorie¹ sehr

¹ J. DALTON und W. H. WOLLASTON, 1803—1808, OSTWALD'S Klassiker No. 3. Leipzig 1889.

anschaulich gemacht und durch Entdeckung von AVOGADRO'S Regel¹ und deren Begründung durch die kinetische Gastheorie² zur Grundlage der heutigen Chemie gemacht wurde. Aus dieser Regel, speziell aus ihrer Übertragung auf die Molekulargewichtsbestimmung flüssiger und fester Körper³ glaubte man schließen zu können, die Moleküle in den oben genannten verschiedenen Zuständen sowie in den Lösungen eines Körpers seien dieselben, indem man außer acht ließ, daß, gerade der theoretischen Ableitung gemäß, die AVOGADRO'sche Regel für sehr lockere chemische Verbindungen, deren Moleküle beim Zusammenstoß zerfallen, nicht gelten kann⁴. Die Erstarrung des Wassers zu Eis beruht nach dieser Lehre lediglich auf einer anderen Anordnung der Moleküle — da Eis weniger dicht ist als Wasser, kann man nicht sagen auf Annäherung —, und (meiner Vorstellungsweise gemäß) von einer Lösung der Eismoleküle im Wasser vor Ausscheidung der Eiskristalle zu sprechen, hat keinen Sinn.

Die Theorie schreibt also der Art der Aggregation der Moleküle einen Einfluß auf die Eigenschaften zu, den diese, wie das Verhalten der flüssigen Kristalle beweist, nicht besitzt. Schon vor Entdeckung der flüssigen Kristalle war ich übrigens zu dem Ergebnis gekommen, die Theorie sei unhaltbar, durch Entdeckung der Umwandlungstemperatur enantiotroper Modifikationen, die nach der Identitätstheorie nicht existieren konnte⁵, während ich dieselbe — zuerst bei Ammoniumnitrat — mit aller Schärfe nachzuweisen in der Lage war⁶. Auch die Identitätstheorie ist also unrichtig.

In dem besonderen Fall der Lösung von Elektrolyten kommt auch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in

¹ A. AVOGADRO und AMPÈRE (1811 und 1814), OSTWALD'S *Klassiker* No. 8.

² R. CLAUSIUS, *Pogg. Ann.* **100**. 353. 1857.

³ J. H. VAN'T HOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* **1**. 481. 1887.

⁴ O. LEHMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **71**. 355. 1910; dagegen W. NERNST, *Theoret. Chemie*. 7. Aufl. 1913. p. 666.

⁵ Siehe W. GIBBS, *Thermodynamische Studien*. 1876. Deutsch von OSTWALD. Leipzig 1892. p. 43 Anm.

⁶ O. LEHMANN, *Dissert.* Straßburg 1876; — *Zeitschr. f. Krist.* **1**. 97. 1877; — *Molekularphysik*. **1**. 153. 1888; — *Kristallisationsmikroskop*. 1910. 18; — *Internation. Zeitschr. f. Metallographie*. **6**. 217. 1914.

Betracht¹, welcher zufolge die Kristallisation mit der Neubildung von Molekülen verbunden sein müßte. Die Frage, wie die Moleküle beschaffen sind, die sich an den Kristall anlagern, wird aber hiervon nicht berührt; die Moleküle der auskristallisierenden Substanz können, wenn auch nur in geringer Menge, bereits in Lösung vorhanden sein, indem sie sich bereits vor der Ausscheidung in der Lösung aus entladenen Ionen bilden. Meine Annahme, daß wenn aus einer Mischung von Eisenchlorid und Salmiak Eisenchlorid—Chlorammonium-Doppelsalz auskristallisiert, so müßten bereits Eisenchlorid—Chlorammonium-Moleküle in der Lösung enthalten sein, erscheint also bisher nicht widerlegt.

Zunächst hatte ich sie angewandt auf die von mir entdeckte Erscheinung der regelmäßigen Anlagerung des Doppelsalzes Kupferchlorid—Chlorammonium an Salmiakkristalle², die augenscheinlich der Bildung des Eisensalmiaks verwandt ist. Ich kam dadurch zu der ganz neuen, bis dahin nicht aufgetretenen Auffassung, man dürfe nicht einfach vom Sättigungspunkt einer Lösung sprechen, es sei vielmehr zugleich anzugeben, in bezug auf welche Substanz die Lösung gesättigt sei. Man kann ja z. B. eine Eisensalmiak-Lösung, insofern sie Salmiakmoleküle enthält, als Salmiaklösung bezeichnen, aber auch, insofern sie Doppelsalzmoleküle enthält, als Doppelsalzlösung, und ihre Sättigungskonzentration wird eine verschiedene sein, je nachdem ein Salmiak- oder ein Doppelsalzkristall als Kristallisationskern dient. Darüber hinaus habe ich bereits 1881³ folgendes ausgesprochen: „Befindet sich daher neben der kristallisierenden Substanz noch eine zweite in Lösung, und zwar in solcher Menge, daß die Lösung derselben⁴ in bezug auf die Kristalle der ersten Substanz gesättigt ist, dann setzen sich diese fremden Moleküle zuweilen in regelmäßiger Stellung zwischen die der ersten und ziehen nun entweder

¹ R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. **101**. 347. 1857 und S. ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chem. **1**. 631. 1887.

² O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. **1**. 489. 1877; — Molekularphysik. **1**. Taf. IV. 1888.

³ O. LEHMANN, WIED. Ann. **13**. 510. 1881.

⁴ D. h. die Lösung als Lösung der zweiten Substanz betrachtet.

solche ihrer Art an sich, oder solche der ersten, je nach dem Gehalte der Lösung.“

Ferner an anderer Stelle¹:

„Ist eine Lösung eines Gemenges gegeben z. B. von KCl und KNO_3 , so wird ein Mischkristall entstehen, wenn die Lösung von KCl in KNO_3 -Lösung und die von KNO_3 in KCl-Lösung gleichzeitig gesättigt sind, etwa in bezug auf einen KCl-Kristall. Es entstehen dann KCl-Würfel, welche auch KNO_3 enthalten. Sind die Lösungen nicht auch zugleich beide gesättigt in bezug auf einen KNO_3 -Kristall, so wird dieser in dem Gemenge rein und nicht als Mischkristall weiter wachsen, obschon die KCl-Würfel auch KNO_3 enthalten.“

Zahlreiche Versuche über Zusammenkristallisieren verschiedener Stoffe, auch isomorpher, die häufig keine Mischkristalle lieferten², wie z. B. AmCl und NaCl oder KaCl , KClO_4 und KMnO_4 ; KNO_3 und AmNO_3 inhomogene innige Verwachsungen ergaben wie KCl und AgCl oder AgCl und AgJ , hatten zu diesem Ergebnis geführt, ferner aber auch zahlreiche Beobachtungen über Aufzehrungserscheinungen bei polymorphen Modifikationen, die bis dahin nicht erklärt waren, deren Erklärung aber mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Sättigungskonzentration der Lösung in bezug auf beide Modifikationen sich leicht ergab.

Ich schrieb darüber³:

„Wenn die Lösung in bezug auf die eine Verbindung konzentriert (übersättigt), in bezug auf die andere verdünnt ist, werden die Kristalle der ersteren wachsen, die der letzteren sich wieder auflösen usw.“, und p. 475: „Es kann der Fall eintreten, daß die Lösung für beide Modifikationen übersättigt ist, indes für die eine in stärkerem Grade, so daß in dem Hofe eines wachsenden Kristalles der einen dieselbe nur für diesen noch übersättigt ist, nicht mehr für die andere. Ist also letztere in der Nähe, so muß sich dieselbe auflösen⁴.“

¹ O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 8. 527. 1883.

² Derselbe, Zeitschr. f. Krist. 1. 492. 1877.

³ Derselbe, Zeitschr. f. Krist. 1. 101, 475. 1877.

⁴ Die Angabe von H. W. B. ROOZEBOOM in Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 507. 1891, gemäß welcher erst 1885 von anderer Seite gefunden sein

Hingeleitet zu dieser Auffassung wurde ich durch die bekannte Betrachtung von G. KIRCHHOFF¹ über die Verschiedenheit der Dampftensionen von Wasser und Eis, da nach meiner Theorie (der molekularen [physikalischen] Isomerie²), nicht nach der üblichen Identitätstheorie, sowohl Wasser wie Eis in Dampf löslich sind und die Bildung von Höfen um Eiskristalle, die sich aus feuchter Luft niederschlagen, ganz der Bildung von Höfen um Kristalle, die sich aus Flüssigkeiten ausscheiden, entspricht³. Die Beobachtung der Bildung solcher Höfe um wachsende Eisensalmiakkristalle war bis dahin von niemanden gemacht worden, so wenig wie die Beobachtung, daß sich die Eisensalmiakkristalle bedeutend dunkler färben als die Lösung und daß ihr Wachstum durch die Farbstoffaufnahme stark gestört wird. Es ist mir vollkommen unverständlich, weshalb diese für die Beurteilung des Vorgangs sehr wesentlichen neuen Erscheinungen von A. JOHNSEN⁴ als so wenig wichtig betrachtet werden, daß er meint, ich hätte lediglich die oben erwähnten Versuche von GEIGER und WINKLER wiederholt, ja daß er sogar, als ich darauf aufmerksam machte, dies sei nicht der Fall⁵, in einem einer Entgegnung unzugänglichen Referat⁶ mich willkürlicher Behandlung der historischen Darstellung beschuldigt, welcher Beschuldigung durch W. NERNST's Lehrbuch⁷ allgemeine Verbreitung im

soll, daß man angeben muß, in bezug auf welchen Körper eine Lösung gesättigt ist, und die ähnliche in W. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie. II. (2.) 781. 1896 sind, wie man sieht, nicht zutreffend.

¹ G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **103**. 206. 1858. — R. CLAUSIUS, Mechan. Wärmethorie. 2. Aufl. 1876. Bd. I. p. 179.

² O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. **1**. 123. 1877; — Molekularphysik. **2**. 140. 1889. — W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. **3**. 368. 1889, äußert sich dazu, daß über des Verfassers Ansichten von einer „Löslichkeit von Flüssigkeiten im Dampf“ eine Auseinandersetzung wünschenswert wäre. In seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. (3.) p. 1, Anm. 2, wird gesagt, die Ausdehnung des Lösungsbegriffes auf Gase sei zuerst a. a. O. 1901 durchgeführt. Meine Arbeit ist aber als Dissertation schon 1876 erschienen.

³ O. LEHMANN, Zeitschr. phys. Chem. **9**. 671. 1892.

⁴ A. JOHNSEN, dies. Jahrb. 1903. II. 94.

⁵ O. LEHMANN, Das Kristallisationsmikroskop. 1910. 32.

⁶ A. JOHNSEN, Physik. Zeitschr. **12**. 461. 1911.

⁷ W. NERNST, Theoret. Chem. 7. Aufl. p. 666. 1913.

Kreise von Studierenden gegeben wird, ohne mir die Möglichkeit zur Verteidigung zu bieten.

Nicht minder unverständlich ist mir, daß A. RITZEL¹ mich beschuldigt, ich hätte aus meinen Beobachtungen den Schluß gezogen, das Eisenchlorid sei in den Eisensalmiakkristallen in Form von „Einschlüssen“ vorhanden, nachdem ich mich doch sehr vielfach bemüht hatte, begreiflich zu machen, daß diese Annahme, welche vor meinen Untersuchungen die allgemein übliche war², ebenso wie man Mineralien durch Einschlüsse von Mutterlauge, unwachsende feine farbige Partikelchen usw. als gefärbt betrachtete, unvereinbar sei mit meinen Beobachtungen, daß die Kristalle sich bedeutend dunkler färben als die umgebende Lösung, einen helleren Hof um sich bilden und Störungen der Struktur und der Wachstumsgeschwindigkeit erleiden. RITZEL sagt: „Schon LEHMANN und nach ihm die meisten anderen Forscher haben angenommen, daß das Eisenchlorid im Salmiak als Einschluß vorhanden ist. Solche Fälle, wo eine Substanz die andere einschließt, sind in der Mineralogie ja sehr bekannt . . . Ich habe daher auch verschiedene Kristalle ultramikroskopisch untersucht in der Hoffnung, das Eisenchlorid auf diese Weise direkt als Einschluß nachweisen zu können. Dies glückte mir aber nicht, denn unter dem Ultramikroskop war nichts Besonderes an den Kristallen zu beobachten. Das ist natürlich noch kein Beweis gegen LEHMANN'S Anschauung; denn die Einschlüsse können ja so fein sein, daß sie sich auch noch der Wahrnehmung durch das Ultramikroskop entziehen. Zweierlei scheint mir aber nicht recht zur Einschlußhypothese zu passen: 1. Man kann sich zwar erklären, warum mit steigender Übersättigung zunächst mehr fremde Substanz aufgenommen wird; warum aber nimmt nachher die Menge der Einschlüsse wieder ab? 2. Von dem Salmiak wird nur das Eisenchlorid, nicht aber die Salzsäure aus der Lösung aufgenommen, und ebensowenig etwa zugefügtes NaNO_3 oder K_2SO_4 usw. Wenn man sich das Zustandekommen des Einschlusses einfach so denkt, daß das wachsende Ammoniumchlorid Teile

¹ A. RITZEL, Chemie (p. 111) der Erde. 1. 9. 1914.

² Vergl. die oben (p. 111) zitierte Ansicht von SÉNARMONT.

der Lösung umwächst, dann ist nicht einzusehen, warum sich ausschließlich Eisenchlorid in den Kristallen befindet.“

Was den ersten Einwand anbelangt, so ist die Tatsache selbst von verschiedenen Seiten genau untersucht worden¹. Sie ist aber allgemein nicht verstanden worden, weil man den Fundamentalsatz, von welchem ich ausgegangen bin, nicht beachtet hat, daß nämlich eine Substanz nur dann auskristallisieren, also auch mit einer flüssigen Phase im Gleichgewicht sein kann, wenn ihre Moleküle sich in letzterer in Lösung vorfinden. Das Gleichgewicht ist als bewegliches zu denken, derart, daß in derselben Zeit sich ebensoviel Moleküle an den Kristall anlagern, wie von diesem in die Lösung übergehen.

Stellt man sich ein mikroskopisches Präparat (mit Uhrglas-Deckglas) her, am besten mit Glycerin als Lösungsmittel, in welchem sich bei bestimmter Konzentration und Temperatur Doppelsalzkristalle und reine Salmiakkristalle indifferent nebeneinander befinden können, und erwärmt, so lösen sich die Salmiakkristalle unter Bildung neuer Doppelsalzkristalle und Dunkelfärbung der Lösung auf. Kühlt man ab, so lösen sich umgekehrt die Doppelsalzkristalle auf und die Salmiakkristalle wachsen, während die Lösung verblaßt. Daraus folgt nach meinem Satze, daß die Lösung bei höherer Temperatur mehr Doppelsalzmoleküle enthält, bei niedrigerer Temperatur mehr Salmiakmoleküle, was auch ganz natürlich ist, da das Eisenchlorid das Bestreben hat, mit sinkender Temperatur immer mehr Wassermoleküle zu binden, so daß das in der Lösung bestehende Gleichgewicht sich derart verschieben muß, daß beim Abkühlen immer mehr Doppelsalzmoleküle in Salmiak und Eisenchloridhydratmoleküle zerfallen. Beim Erwärmen spalten umgekehrt die Hydratmoleküle Wasser ab und vereinigen sich mit Salmiakmolekülen zu Doppelsalz. Für Wachstum und Lösung der Kristalle

¹ J. W. RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **9**. 385. 1892; **10**. 529. 1892; **12**. 583. 1893. — H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, ebenda. **10**. 145. 1892. — J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK, ebenda. **11**. 167. 1893. — W. STORTENBECKER, ebenda. **17**. 643. 1895; **22**. 60. 1897. — E. C. J. MOHR, ebenda. **27**. 193. 1898.

sind die Konzentrationen dieser tatsächlich vorhandenen Moleküle maßgebend. Das von ROOZEBOOM u. a. gegebene phasentheoretische Schema nimmt aber darauf gar keine Rücksicht, da es nur das Verhältnis der Salmiak- und der Eisenchloridmoleküle, welche letztere in der Lösung gar nicht vorhanden sind, in Betracht zieht und den Einfluß der Temperatur als nicht nennenswert betrachtet. Darin liegt der Grund, weshalb meine Angaben bis in die neueste Zeit unverstanden geblieben sind.

Wie die reinen Doppelsalzkristalle müssen natürlich auch die Mischkristalle derselben mit Salmiak, die Eisensalmiakkristalle sich mit sinkender Temperatur auflösen, wobei sie sich in Salmiakpseudomorphosen verwandeln, indem der neugebildete Salmiak im gleichen Raume, den die Kristalle bisher eingenommen hatten, auskristallisiert. Dies ist der Grund des scheinbar rätselhaften Entweichens des Eisens aus den Mischkristallen, welches mit meiner Auffassung in vollkommenem Einklang steht. Durch genauere Bestimmung der Löslichkeit und der Eigenschaften der Lösung (Färbung usw.) könnte man die Änderung des homogenen Gleichgewichts in der Lösung quantitativ weiter aufklären. Mir fehlt leider die Zeit dazu.

Was den zweiten Einwand von RITZEL anbelangt, so kommen, aus den schon besprochenen Gründen, Mutterlaugeneinschlüsse nicht in Betracht. Das Doppelsalz wird von den Salmiakkristallen nur deshalb aufgenommen, weil die Lösung, sowohl als Salmiak- wie als Doppelsalzlösung betrachtet, gleichzeitig den Sättigungspunkt in bezug auf Salmiakmischkristalle erreicht. Die Doppelsalmiakmoleküle lagern sich in regelmäßiger Stellung zwischen die Salmiakmoleküle, ganz wie es die Moleküle einer beimischbaren isomorphen Substanz tun würden und wie es auch bei künstlicher dichroitischer Färbung geschieht.

Nach A. JOHNSEN¹ soll zur künstlichen Färbung von Kristallen nötig sein, daß die Lösung sowohl hinsichtlich des Farbstoffs, sowie auch der zu färbenden Substanz allein gesättigt sei. Das ist, wie man sieht, nach meiner Auffassung

¹ A. JOHNSEN, dies. Jahrb. 1903. II. 94.

nicht zutreffend. Beispielsweise muß bei Färbung der Salmiakkristalle die Lösung als Lösung des Doppelsalzes betrachtet in bezug auf Salmiakmischkristalle nicht in bezug auf Doppelsalzkristalle gesättigt sein. Wäre die Annahme von JOHNSEN richtig, so könnten sich die Eisensalmiakwürfel nicht aus Lösungen bilden, die nur sehr wenig Eisenchlorid enthalten, so wie man allgemein beobachtet, daß künstliche Färbung von Kristallen schon bei sehr geringen Farbstoffkonzentrationen eintritt¹.

Nach W. NERNST² soll die Sättigung auf Gleichheit der „Lösungstension“ und des „osmotischen Druckes“ beruhen, wobei erstere ganz der Dampftension eines verdampfenden Körpers, letztere dem Dampfdruck entspricht, wenigstens beim Wachstum reiner Kristalle.

Bromdampf und Luft von gleichem Druck miteinander in Berührung gebracht, sind wohl mechanisch im Gleichgewicht, dennoch findet Expansion eines jeden der beiden Gase in das andere statt, wie in einen leeren Raum, doch der Reibung wegen weit langsamer.

Ein Wassertropfen in Alkohol gebracht diffundiert in letzteren infolge seiner Lösungstension, d. h. infolge der eine Expansivkraft darstellenden Bewegung seiner Moleküle, welche, solange er außer Berührung mit dem Alkohol war, im Gleichgewicht gehalten wurde durch die Attraktionskraft der Moleküle, deren Zusammenwirken den Binnendruck³ erzeugt. Im Alkohol ist, wie dessen geringere Oberflächenspannung beweist, der Binnendruck geringer. Nach Eintritt der Berührung von Wasser und Alkohol muß also in der Mischzone der größere Binnendruck des Wassers allmählich in den kleineren des Alkohols übergehen, ebenso die stärkere Expansivkraft des Wassers in die schwächere des Alkohols, derart, daß an jeder Stelle Gleichgewicht vorhanden ist. Die

¹ Ähnlich werden radioaktive Stoffe schon bei äußerst geringen Verdünnungen von Niederschlägen adsorbiert. Siehe K. FAJANS und P. BEER, Ber. d. chem. Ges. **46**. 3486. 1913 und FR. PANETH, Phys. Zeitschr. **15**. 924. 1914.

² W. NERNST, Theoret. Chemie. 7. Aufl. 1913. 143.

³ Siehe W. OSTWALD, Allg. Chemie. 2. Aufl. **1**. 673. 1891. — G. TAMMANN, Zeitschr. phys. Chem. **11**. 676. 1893.

im ersten Moment scharfe Grenzfläche zwischen Wasser und Alkohol zerteilt sich gewissermaßen in unendlich viele parallele Grenzflächen, an deren jeder nur unendlich kleine Oberflächenspannung herrscht, so daß keine mechanische Strömung auftritt, sondern nur Diffusion, wie bei der Mischung von Bromdampf und Luft¹.

Nach der auf Grund der VAN'T HOFF'schen Theorie des osmotischen Druckes von W. NERNST² eingeführten Vorstellungsweise ist, obschon an jeder Stelle Gleichgewicht zwischen Expansivkraft und Binnendruck besteht, dennoch die größere Expansivkraft des Wassers im Wasser die treibende Kraft für den Bewegungsvorgang (den man als Wasser-Diffusionsstrom bezeichnet), der so verläuft, als ob das Wasser vermöge seiner Expansivkraft sich nach der Seite des Alkohols (und dieser umgekehrt nach der Seite des Wassers) auszudehnen suchte mit einer Geschwindigkeit, die trotz der Größe der treibenden Kräfte durch die große innere Reibung auf einen kaum merklichen Wert vermindert wird.

Wird der Alkohol durch Amylalkohol ersetzt, so findet keine unbeschränkte Mischung statt. Im Falle der Sättigung kommt dem Wassertropfen eine Expansivkraft zu, die sich additiv zusammensetzt aus der des Wassers und der des darin aufgelösten Amylalkohols, falls die gegenseitige Anziehung der ungleichartigen Moleküle keine Störung verursacht. Dieser Expansivkraft wirkt entgegen: einerseits die ebenfalls aus den beiden Expansivkräften sich zusammensetzende Expansivkraft des Amylalkohols, welche durch dessen Binnendruck im Gleichgewicht gehalten wird, und der an der Oberfläche des Wassertropfens auftretende Binnendruck. Den Binnendruck im Wassertropfen kann man sich nämlich als die Summe des letzteren und des Binnendrucks des Amylalkohols vorstellen, wie wenn sich dieser in den Tropfen hinein fortpflanzte. Die Drucke halten sich das Gleichgewicht, eine mechanische Strömung tritt also nicht ein.

Welches nun hier die treibende Kraft der Diffusion ist, NERNST³ nennt sie „Lösungstension“, ist keineswegs klar.

¹ Vergl. O. LEHMANN, Halbbegrenzte Tropfen. WIED. ANN. 43. 516. 1891.

² W. NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 2. 613. 1888.

³ W. NERNST, Theoret. Chem. 7. Aufl. 142, 515. 1913.

Nach dem vorigen wäre die Lösungstension des Wassers einfach die Expansivkraft des im Tropfen vorhandenen Wassers. An der Grenze des Tropfens sind die Moleküle wegen Verschiedenheit der Anziehungen nach beiden Seiten aber nicht ebenso frei beweglich wie im Innern; wahrscheinlicher wäre sie deshalb die Differenz der Expansivkraft und des Binnendrucks an der Tropfenoberfläche (d. h. der Differenz der Binnendrucke im Tropfen und im Amylalkohol). Würde die Temperatur bis zur „kritischen Lösungstemperatur“¹ gesteigert, so würde der Binnendruck an der Tropfenoberfläche ebenso wie die Oberflächenspannung Null, die Lösungstension also wie im vorigen Falle gleich der Expansivkraft. Die Beeinträchtigung durch die Molekularanziehung verschwindet.

Würde man umgekehrt die Temperatur erniedrigen, bis der Tropfen zu einem Eiskristall erstarrt, so würden die Wassermoleküle — von einer Veränderung derselben sei abgesehen — die Moleküle des Amylalkohols, welche bisher zwischen ihnen waren, hinausdrängen mit einem Druck, den ich als „Selbstreinigungsvermögen“ bezeichnet habe. Derartiges Selbstreinigungsvermögen kommt auch flüssigen Kristallen zu²; man kann somit wohl annehmen, in geringerem Maße sei es auch bei amorphen Flüssigkeiten vorhanden. Tatsächlich sammeln sich nach W. GIBBS die Amylalkoholmoleküle, da sie die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, in der Oberflächenhaut in größerer Konzentration, wie wenn sie durch die gegenseitige Anziehung der Wasseratome aus dem Tropfen hinausgedrängt würden³. Die Lösungstension des Amylalkohols wäre also nicht einfach die Differenz der Expansivkraft des Amylalkohols und des Überschusses des Binnendrucks im Wassertropfen, sondern es wäre noch das Selbstreinigungsvermögen des Wassers hinzuzufügen.

Weiter käme wohl dem Eiskristall Adsorptionsvermögen in bezug auf den Amylalkohol zu. Bis zu gewissem Grade wird sich auch dieses bei dem Wassertropfen vorfinden,

¹ Siehe J. FRICK und O. LEHMANN, Phys. Technik. 6. Aufl. 1. 408. 1890.

² O. LEHMANN, Phys. Zeitschr. 11. 44. 1910; — Umschau. 14. 950. 1910.

³ Siehe auch J. TRAUBE, Verh. d. D. phys. Ges. 10. 880. 1908. — P. LENARD, Heidelb. Akad. 1914. No. 27. 16.

man kann annehmen, daß die an ihn unmittelbar angrenzende Schicht des Amylalkohols durch die Attraktionskraft der Wassermoleküle verdichtet ist, daß dort auch die Konzentration der Wassermoleküle eine größere ist als an anderen Stellen des Amylalkohols. Die Adsorptionskraft muß die Diffusion der Amylalkoholmoleküle aus dem Wassertropfen heraus beeinträchtigen, d. h. sie muß bei Berechnung der Lösungstension in Abzug gebracht werden. Man könnte demnach sagen, die Lösungstension des im Wassertropfen enthaltenen Amylalkohols ist die Summe seiner Expansivkraft und des Selbstreinigungsvermögens des Wassertropfens, gemindert um den an der Tropfengrenze auftretenden Binnendruck und die Adsorptionskraft. Diese Lösungstension müßte gleich dem osmotischen Druck des Amylalkohols sein, d. h. gleich dessen Expansivkraft, falls Sättigung vorliegt.

Wären nach VAN'T HOFF'S Ansicht, die ich nicht teile¹, die Eisensalmiakkristalle feste Lösungen von Eisenchlorid in Salmiak, so könnte man in gleicher Weise sagen, die Lösungstension des Eisenchlorids in den Kristallen ist die Summe seiner Expansivkraft und des Selbstreinigungsvermögens der Salmiakkristalle, vermindert um den Binnendruck in den Kristallen, und die von ihnen auf das Eisenchlorid in der Lösung ausgeübte Adsorptionskraft. Die Summe dieser Kräfte muß gleich der Expansivkraft des Eisenchlorids in der Lösung, d. h. gleich seinem osmotischen Druck sein, falls Sättigung herrscht.

Da nun die Aufnahme des Eisenchlorids schon bei äußerst geringer Konzentration in der Lösung erfolgt und auch der von den Kristallen aufgenommene Prozentsatz gering ist, kann man die beiden Expansivkräfte Null setzen, so daß also die Gleichgewichtsbedingung die wäre, daß Selbstreinigungsvermögen und Adsorptionskraft einander gleich sind.

Denkt man sich den Vorgang als bewegliches Gleichgewicht, so wäre das Ergebnis so auszusprechen: Sättigung ist vorhanden, wenn der Kristall pro Sekunde ebensoviel Eisenchlorid(Doppelsalz-)Moleküle durch Adsorption aufnimmt, als er infolge des Selbstreinigungsvermögens verliert. Die

¹ O. LEHMANN, Flüssige Kristalle. Leipzig 1904. p. 170.

nach der NERNST'schen Theorie wichtigsten Größen scheiden also ganz aus, und das Ergebnis mag somit auch zutreffend sein, wenn man eine Diffusion von Eisenchloridmolekülen in den Salmiak hinein, wie sie VAN'T HOFF's Theorie der festen Lösungen annimmt, für ausgeschlossen hält. Das Selbstreinigungsvermögen setzt solche Diffusion nicht notwendig voraus, da es sich auf die Moleküle in der äußersten Oberflächenschicht des Kristalls beschränken kann. Vielleicht kommt aber als Ursache desselben noch mehr als die Attraktion der Salmiakmoleküle deren Stoßwirkung auf die Doppelsalzmoleküle in Betracht. Im Grunde gilt gleiches für die Lösungstension des Salmiaks. Auch diese kann bei der festen Raumgitteranordnung der Moleküle nur gedacht werden als eine Wirkung der molekularen Bewegung in der äußersten Oberflächenschicht. Daß ihr entgegen der osmotische Druck die Anlagerung neuer Moleküle bewirken soll¹, erscheint mir wenig glaubhaft, weil es sich nicht um Bildung einer festen Lösung, d. h. um Eindiffundieren von Salmiak in den Kristall handelt, analog dem Eindiffundieren des im Amylalkohol gelösten Wassers in den Wassertropfen; ich bin vielmehr der Meinung, auch das Wachstum reiner Kristalle sei durch deren Adsorptionskraft bedingt², zumal da das regelmäßige Anwachsen, z. B. von Kupferchloriddoppelsalzkristallen an Salmiakkristalle, erkennen läßt, daß auch im Fall der Adsorption eines fremden Stoffes eine richtende Wirkung ausgeübt wird. Früher³ habe ich dies in folgenden Worten ausgesprochen: „Das Wachstum der Kristalle ist eine Adsorptionserscheinung und setzt demnach voraus, daß sich Moleküle der Kristallsubstanz in der Mutterlauge gelöst⁴ vorfinden... Die Adsorption des kristallisierbaren Stoffes erfolgt auf ver-

¹ Siehe R. MARC, Zeitschr. f. Elektrochemie. 1910. 201.

² O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 8. 526. 1883.

³ Derselbe, Versuchsergebnisse und Erklärungsversuche. Karlsruhe Jahraus 1899. 3. II. § 12.

⁴ Nach der üblichen Theorie, welche annimmt, die Moleküle eines Stoffes seien in dem flüssigen und festen Zustand identisch, könnte natürlich z. B. beim Auskristallisieren von Eis aus Wasser eine solche Lösung nicht angenommen werden. Nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie ist dagegen der Gefrierpunkt der Sättigungspunkt der Eislösung (siehe Zeitschr. f. Krist. 1. 116. 1877).

schiedenen Flächen eines Kristalls mit verschiedener Geschwindigkeit. Insbesondere ist das Wachstum hemimorpher Kristalle nach den beiden verschieden ausgebildeten entgegengesetzten Richtungen sehr verschieden.“ Bei der künstlichen Färbung von Kristallen kommt die verschiedene Adsorptionsgeschwindigkeit durch Entstehung verschieden gefärbter Sektoren zum Ausdruck¹.

Die Gestaltungskraft flüssiger Kristalle beweist, daß neben den zentralen Attraktionskräften noch molekulare Richtkräfte auftreten, welche eine besondere Richtkraftoberflächenspannung erzeugen². Bei dem Wachstum fester Kristalle, der regelmäßigen Anlagerung einer fremden Substanz an Kristalle und dichroitischer künstlicher Färbung, also auch bei der Bildung der Eisensalmiakkristalle müssen gleichfalls molekulare Richtkräfte mitwirken³, da in allen diesen Fällen stetige Übergänge zu den gleichen Erscheinungen bei flüssigen Kristallen zu beobachten sind⁴. Auch diese Kräfte sind bei dem Selbstreinigungsvermögen und bei der Adsorptionskraft von Kristallen mit in Betracht zu ziehen.

Ist nun ein Eisensalmiakwürfel im Gleichgewichte mit der Lösung, so muß die Lösung sowohl als Salmiaklösung in bezug auf ihn gesättigt sein, wie auch gleichzeitig als Doppelsalzlösung, d. h. es muß sowohl die Adsorptionskraft auf Salmiak gleich der Expansivkraft des Salmiaks sein, wie die Adsorptionskraft auf Doppelsalz gleich dem Selbstreinigungsvermögen des Salmiaks, so daß man von einer bestimmten Lösungstension oder Löslichkeit des Mischkristalls sprechen kann.

Auch im Fall des oben besprochenen amyalkoholhaltigen Wassertropfens, welcher mit der Lösung von Wasser in Amylalkohol im Gleichgewicht ist, gilt analoges. Die Lösungstension des Wassers ist gleich dem osmotischen Druck des

¹ O. LEHMANN, WIED. ANN. 51. 73. 1894.

² Derselbe, Verh. d. D. phys. Ges. 16. 443. 1914. Aus neueren Versuchen glaube ich aber schließen zu können, daß die Gestaltungskraft nicht einfach gleich der Richtkraftoberflächenspannung ist.

³ Siehe auch O. LEHMANN, Die neue Welt der flüssigen Kristalle. 1911. 202.

⁴ Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. 56. 753. 1906.

Wassers außerhalb, sowie das Selbstreinigungsvermögen des Tropfens in bezug auf Amylalkohol gleich der Expansivkraft des letzteren in der Umgebung. Wäre nicht gleichzeitige Sättigung der Lösung in bezug auf den Tropfen vorhanden, sowohl insofern sie als Wasserlösung in Amylalkohol, wie auch insofern sie als Amylalkohollösung in Wasser betrachtet werden kann, so müßte sich die Zusammensetzung des Tropfens und damit auch die der umgebenden Flüssigkeit eben so lange ändern, bis solche gleichzeitige Sättigung erreicht wäre.

Im Fall des Mischkristalls ist die Erscheinung komplizierter, weil 3 Stoffe, Salmiak, Eisenchlorid und Wasser in Betracht kommen. Nach der Phasenlehre muß die Zahl der Phasen + Zahl der Freiheitsgrade = Zahl der Komponenten + 2 sein. Letztere Summe ist 5. Hat man Mischkristalle, Lösung, welche in bezug auf diese gesättigt ist, und Dampf, so ist die Zahl der Phasen = 3, somit die Zahl der Freiheitsgrade = 2, d. h. das System ist divariant. Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur muß das Gleichgewicht bestimmt sein; ist also z. B. der Druck konstant, so muß sich die Sättigungskonzentration stetig mit der Temperatur ändern, wie man es tatsächlich beobachtet. Nach A. JOHNSEN¹ soll ersteres unrichtig sein, es soll vielmehr aus der Phasenregel folgen, daß bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur verschiedene Lösungen mit den Eisensalmiakkristallen im Gleichgewicht sind, was der Beobachtung widerspricht. Die Schlußfolgerung beruht aber darauf, daß JOHNSEN die Phasenregel unrichtig anwendet, indem er die Dampfphase außer Betracht läßt.

Wäre neben den Mischkristallen auch noch Doppelsalz in der Lösung, so wäre die Zahl der Phasen 4, die Zahl der Freiheitsgrade würde sich somit auf einen beschränken. Bei gegebenem Druck ist dann auch die Temperatur bestimmt, bei welchem das Gleichgewicht möglich ist. JOHNSEN hält aus gleichem Grunde irrtümlicherweise dieses System für divariant und zieht daraus die natürlich ebenfalls irrigere Schlußfolgerung, die Eisensalmiakkristalle könnten keine Mischkristalle sein, sondern nur regelmäßige Verwachsungen beider

¹ A. JOHNSEN, dies. Jahrb. 1903. II. 94.

Stoffe. Die Phasenregel lehrt scheinbar gerade umgekehrt, daß sie solche Verwachsungen nicht sein können, da tatsächlich bei gegebenem Druck die Sättigungstemperatur nicht bestimmt ist, oder falls auch die Temperatur gegeben ist, die Zusammensetzung der Lösung im Falle des Gleichgewichts veränderlich bleibt, während sie, falls nur ein mechanisches Gemenge von Salmiak und Doppelsalz vorläge, konstant sein müßte.

B. GOSSNER¹ zieht hieraus die ebenfalls irrige Folgerung, meine Auffassung, Mischkristalle kämen durch abwechselnde Anlagerung von Molekülen der einen und andern Substanz zustande, sie seien von gewöhnlichen Schichtkristallen durch feinste (molekulare) Zerteilung der parallel gewachsenen Substanzen verschieden, sei unhaltbar. Diese Folgerung GOSSNER'S wäre wohl berechtigt, wenn ein Schichtkristall als lose Aneinanderlagerung indifferenten Stoffe betrachtet werden könnte; das ist er aber nicht, wie eben die regelmäßige gegenseitige Orientierung seiner Komponenten beweist. An der Berührungsfläche macht sich deshalb eine Änderung der Löslichkeit geltend, die auffällig allerdings erst bei sehr großer Zahl der Berührungsflächen, d. h. bei feinkörnigen Mischungen² und Schichtkristallen hervortritt. Die Mischkristalle sind schwerer löslich als ihre Komponenten; letztere würden, gleichzeitig mit den Mischkristallen in Lösung gebracht, welche in bezug auf sie selbst gesättigt ist, sich auflösen, indem sie Übersättigung hervorrufen, die die Mischkristalle zum Weiterwachsen veranlaßt. Die nach der Phasenregel konstante Zusammensetzung der Lösung würde sich entsprechend der Zusammensetzung der Mischkristalle allmählich ändern, während die Komponenten nach und nach ganz aufgezehrt werden. Da, wo die Bestandteile eines Mischkristalls in inniger Berührung sind (verschiedenartige Moleküle aneinandergrenzen), ist also die Löslichkeit geringer, als wenn sie sich getrennt in der Lösung befinden.

¹ B. GOSSNER, Beitr. z. Kenntnis d. Isomorphie. Habilitationsschrift. München 1908. p. 95.

² O. LEHMANN, Zeitschr. f. Krist. 1. 489 u. ff. 1877. Auf p. 494 wird mit Bezug auf meine Beobachtung der innigen regelmäßigen Verwachsung von Salmiakkupferchloriddoppelsalz usw. gesagt: „In letzterem Fall wird häufig die Substanz in Form kleiner Partikelchen oder in feinsten Verteilung zwischen den Molekülen des wachsenden Kristalls aufgenommen.“ Feinste Verteilung ist natürlich molekulare Verteilung.

Nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie ist auch der Schmelzvorgang ein Lösungsvorgang. Man wird also ähnliches hier erwarten können. Tatsächlich konnte ich feststellen¹, daß der Schmelzpunkt geeigneter Stoffe sich schon ändert, wenn sie einfach in Berührung gebracht werden.

An der Berührungsstelle tritt das Schmelzen früher ein, und da sich hierdurch wieder neue Kontaktpunkte ergeben, werden allmählich die beiden Komponenten durch die Schmelze vollständig aufgezehrt bei einer Temperatur, bei welcher sie für sich nicht schmelzen würden.

Ebenso kann man sich vorstellen, daß bei Berührung von Salmiak und Doppelsalz in einer Lösung, welche in bezug auf beide gesättigt ist, an der Berührungsstelle Mischsubstanz entsteht, deren Löslichkeit geringer ist und die infolgedessen die Komponenten allmählich aufzehrt. Das gilt selbstverständlich für alle Mischkristalle von den unbeschränkt mischbaren isomorphen Stoffen bis zur Aufnahme geringer Farbstoffmengen bei der künstlichen Färbung von Kristallen. Ein Unterschied von isomorphen und anomalen Mischkristallen existiert nicht. Die entgegenstehende Ansicht von J. W. RETGERS² u. a. halte ich nicht für zutreffend. Die Kontakterscheinung zeigt zugleich, daß für das Wachstum der Kristalle in erster Linie die molekulare Anziehungskraft maßgebend ist, die man auch als Adsorptionskraft bezeichnen kann. Bei künstlicher Färbung flüssiger Kristalle oder Bildung flüssiger Mischkristalle mag auch ein Eindiffundieren des einen Bestandteils in den andern stattfinden, welches nach NERNST dem osmotischen Druck zuzuschreiben wäre. Bei festen Kristallen habe ich aber nie auch nur eine Andeutung beobachtet, wenigstens nicht bei klar durchsichtigen Kristallen, bei welchen nicht wie bei undurchsichtigen durch Pseudomorphosenbildungen, Eindringen durch Poren zwischen aneinandergrenzenden Kristallen usw. Eindiffundieren vorgetäuscht werden kann.

Wenn Rechnungen, welche auf die Annahme gegründet sind, Mischkristalle seien feste Lösungen, wie dies J. H. VAN'T

¹ Derselbe, WIED. ANN. 24. 1. 1885.

² J. W. RETGERS, Zeitschr. phys. Chem. 14. 34. 1894.

HOFF¹ auch bezüglich der Eisensalmiakkristalle aussprach, mit der Erfahrung übereinstimmen, so beweist dies nur, daß sich Mischkristalle so verhalten können, es rechtfertigt aber nicht, kurzerhand die Mischkristalle als feste Lösungen zu bezeichnen², um so weniger, als nach dem oben Gesagten (p. 125) die VAN'T HOFF-NERNST'sche Vorstellungsweise, die Diffusion sei einfach eine Wirkung des osmotischen Druckes, schon in dem einfachen Fall der Mischung zweier Flüssigkeiten auf Schwierigkeiten stößt und die Theorie des osmotischen Druckes selbst vielfache Einwendungen erfahren hat, die nicht widerlegt wurden³.

Karlsruhe, 20. Mai 1915.

¹ J. H. VAN'T HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 5. 322. 1896.

² Siehe z. B. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, wo Mischkristalle und Isomorphie fehlen und nur „feste Lösungen“ selbständig erscheinen.

³ Siehe J. TRAUBE, a. a. O. — L. KAHLBERG, Trans. Wisconsin Ac. 15. 209. 1906. — P. LENARD, a. a. O.

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: 1915

Band/Volume: [1915_2](#)

Autor(en)/Author(s): Lehmann O.

Artikel/Article: [Die Eisensalmiak-Mischkristalle. 109-132](#)