

**364. G. Brügelmann: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen.**

(Eingegangen am 18. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Entgegen der ursprünglichen Ansicht, vom regulären Systeme abgesehen, könnten verschiedene Verbindungen niemals in derselben Form krystallisiren (Hany), hatte man schon zu Ende des vorigen und zu Anfang unseres Jahrhunderts (J. N. Fuchs, 1815, vicarirende Bestandtheile) Verbindungen kennen gelernt, welche bei verschiedener Zusammensetzung nicht nur dieselbe oder eine ähnliche Krystallform haben, sondern auch zusammenkrystallisiren können. Während man aber dieses Zusammenkrystallisiren damals als eine Folge gewisser Verbindungen ansah, selbst bei Einwirkung kleiner Mengen die mit ihnen Mischkrystalle bildenden zur Annahme ihrer eigenen Krystallform zu veranlassen, folgte E. Mitscherlich, 1819—1821, nachdem er gleiche Form und besonders Zusammenkrystallisiren (isomorphe Mischungen) nur für »Verbindungen mit gleicher Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome« (atomistisch analog constituirte) bestätigt gefunden, ausschliesslich eben diesen komme gleiche Form zu (Isomorphie). Er fand ausserdem, ebenfalls 1821, dass eine und dieselbe Verbindung zwei Formen anzunehmen vermag (Dimorphie). F. Wöhler zeigte sodann 1832, dass zwei Verbindungen in je zwei verschiedenen, aber untereinander gleichen Formenpaaren auftreten können (Isodimorphie), worauf weiterhin nicht nur eine Vermehrung der Beispiele von Iso-, Di- und Isodi-Morphie, wie die Auffindung von trimorphen und überhaupt heteromorphen, sondern sogar Fälle von Zusammenkrystallisiren atomistisch ganz verschieden constituirter Verbindungen erfolgte<sup>1)</sup>. Obwohl nun eine solche Entwicklung des Sachverhaltes mehr und mehr die Erkenntniss nahelegte, die Krystallform möchte wohl nicht einmal in einer solchen, allerdings schon weiteren Grenzen entsprechenden Abhängigkeit von der chemischen Constitution stehen, wie dies Mitscherlich und seine Nachfolger annehmen, hielt man an der Lehre von der Isomorphie doch bis heute unerschütterlich fest, indem man gegen die Lehre sprechende Erscheinungen entweder als Ausnahmen hinstellte oder aber Erklärungs- und Erweiterungsversuche vornahm, welche den Gegenstand indess nicht nur in keiner Weise förderten, sondern nach und nach immer mehr verwickelten.

<sup>1)</sup> Beispiele des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter, sowohl künstlich dargestellter als natürlich vorkommender Verbindungen finden sich u. A. in Buff, Kopp und Zamminer's Lehrb. d. phys. u. theor. Chem. 2. Aufl., Abthl. II, S. 150 ff. und in C. F. Naumann's Elementen der Mineralogie 10. Aufl. von F. Zirkel S. 195.

Wenn man von dem obersten Grundsatz aller Naturbetrachtung, demzufolge sämtliche Eigenschaften eines Körpers in einer gewissen Abhängigkeit von einander stehen, ausgehend, auch von vornherein zugeben muss, dass die chemischen und krystallographischen hiervon keine Ausnahme machen werden — man denke auch an P. Groth's Morphotropie — so ist andererseits diese Abhängigkeit in so nahe- liegender Weise, wie Mitscherlich und seine Nachfolger annehmen, so viel dies auf den ersten Blick auch für sich hat, doch keineswegs nachweisbar.

Aus Nachfolgendem, sowie auf Grund der schon seit früher bekannten und eingangs angedeuteten Beobachtungen, welche zusammen- genommen eine Verallgemeinerung der unten dargelegten Gesichts- punkte wohl rechtfertigen, ergibt sich vielmehr, dass Verbindungen jeder Art, also auch von der ungleichartigsten atomistischen Constitution, doch dieselbe Krystallform annehmen können, dergestalt, dass es — was man auch bisher mit Recht als das Hauptmerkmal gleicher, krystallographischer Natur betrachtet hat — gelingt solche Verbindungen, nach Maassgabe gleicher Ver- hältnisse für den Uebergang aus dem flüssigen oder gas- förmigen in den festen Zustand, in veränderlichen Verhält- nissen zusammenkrystallisiren<sup>1)</sup> zu lassen (Mischkrystalle). Specieller gefasst ist also nachzuweisen, dass bei der Krystallisation aus Lösungen — gleichviel ob aus gewöhnlichen Flüssigkeiten, oder aus Schmelzen, oder aus übersättigten Flüssigkeiten — das Zusammen- krystallisiren vor sich geht nach Maassgabe der Löslichkeit und gleich- zeitiger Abscheidung, dass zweitens, wenn die Krystallisation erfolgt durch Erstarren von Schmelzgemischen, dasselbe vor sich geht nach Maassgabe gleicher Erstarrungstemperatur und dass drittens endlich, wenn die Krystallisation erfolgt aus dem gasförmigen Zustande, bei Sublimationen also, dasselbe vor sich geht nach Maassgabe gleicher Con- densationstemperatur. Sind diese Momente aber wirklich das Be- dingende, so ist in derselben Masse, vorausgesetzt natürlich, dieselbe verhalte sich, was in besonderen Fällen wohl möglich, nicht in dem- selben Augenblick an verschiedenen Stellen physikalisch verschieden, niemals ein gleichzeitiges aber getrenntes Krystallisiren denkbar, und in der That konnte ein solches bei besonders angestellten Versuchen auch keimnal constatirt werden. Die Neigung zum Zusammenkrystalli- siren ist also vorhanden, dasselbe kann aber, wie leicht ersichtlich, unter allen Umständen nur dann erfolgen, wenn den eben entwickelten physikalischen Bedingungen genügt ist.

<sup>1)</sup> Die Grösse der specifischen Volume kommt beim Zusammenkrystallisiren in keiner Weise in Betracht.

Soweit das Thatsächliche, welches zunächst die schon früher gemachte Annahme besonderer Krystallmoleküle nicht wenig an Wahrscheinlichkeit gewinnen lässt, insofern nun eine ansehnliche Zahl der verschiedenartigsten Beispiele zeigt, dass sich die einen Krystall aufbauenden Partikel unbeachtet ihrer chemischen Natur nach eigenen Gesetzen in der mannigfaltigsten Weise vertreten können. In dieser Aequivalenz der Krystallmoleküle — will man anders eine Erklärung versuchen und überhaupt Moleküle gelten lassen — liegt auch vielleicht die eigentliche Ursache des Zusammenkrystallisirens, denn die aufgestellten physikalischen Bedingungen können nicht als die Ursache, sondern nur als ein Maassstab betrachtet werden, der es gestattet, sich mit Leichtigkeit in dem weiten Gebiete zu orientiren. Da ausserdem einerseits kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystall bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolirten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des Zusammenkrystallisirens, den neuen Gesichtspunkten entsprechend, die grossartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergiebt sich im Allgemeinen, dass die Elasticität einer Verbindung, in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel grösser ist, als man bisher vermuthen konnte und im Besonderen, mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, dass Verbindungen zu finden sein werden, welche unabhängig von ihrer chemischen Natur, unter den genannten physikalischen Bedingungen, mit gewissen anderen nach veränderlichen Verhältnissen und in den verschiedensten Formen (vermuthlich in allen Systemen, während der rein geometrische Flächenhabitus dabei in den Hintergrund treten würde) zu krystallisiren vermögen.

Aus der Zahl der bereits mit Lösungen und Schmelzen anorganischer Verbindungen vorgenommenen Versuche hebe ich als Belege nachstehend diejenigen hervor, welche in Folge ihres schönen Gelingens besonders geeignet sind, das Gesagte zu veranschaulichen und zu controliren<sup>1)</sup>. Sublimationsversuche und Versuche mit übersättigten Lösungen<sup>2)</sup>, mit organischen, sowie mit Gemischen aus anorganischen und organischen Verbindungen haben ebenfalls zu anscheinend brauchbaren Resultaten geführt; sie sind indessen an dieser Stelle noch nicht erwähnt, weil sie auf ihre Gültigkeit, wegen der bei ihnen durchgängig

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu meine ebenfalls in diesem Hefte enthaltene Mittheilung: »Krystallisationsversuche, als Beispiele für Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft«.

<sup>2)</sup> Uebersättigte Lösungen verschiedener Körper lassen sich, wenigstens oft, mischen ohne zu erstarren, obgleich ein Theil der gelösten Masse meist dabei zur Abscheidung gelangt; die so erhaltenen Flüssigkeiten besitzen noch die Fähigkeit des plötzlichen Festwerdens.

viel weniger gut ausgefallenen Krystallisation, noch schärfer geprüft werden müssen; sie lassen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen schon durchblicken, ohne sie indessen direkt zu beweisen.

Die Combinationen sind folgende:

Kupfervitriol ( $\text{CuSO}_4 + 5 \text{aq}$ ) und zweifach-chromsaures Kali ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  
 Kupfervitriol » und Kobaltchlorür ( $\text{CoCl}_2 + 6 \text{aq}$ )  
 Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{aq}$ ) und chlorsaures Kali ( $\text{KClO}_3$ ).

Ausserdem wurde chlorsaures Kali (etwa 30 g) während kurzer Zeit für sich im Platintiegel so geschmolzen, dass schon eine gewisse Zersetzung eintrat; nach dem Erkalten enthielt die einheitlich krystallisirte Schmelze alsdann  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KCl}$  nebst Zwischenstufen und zeigte eine weit schönere Krystallisation, als das reine, vorher geschmolzene Salz.

Es sei noch bemerkt, dass Nickelsulfat und Kupfervitriol — auch nach früherer Auffassung isomorph — ebenfalls zusammenkrystallisiren<sup>1)</sup>, dagegen Nickelsulfat und zweifach-chromsaures Kali, sowie Kobaltchlorür und zweifach-chromsaures Kali nicht, vielmehr, was hier deutlich wahrnehmbar, in Folge verschiedener Löslichkeit und Abscheidungszeit nach einander anschliessen.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Die Lösungen wurden stets kalt gesättigt, sowie in Portionen von 25 bis 100 ccm der freiwilligen Verdampfung<sup>2)</sup> überlassen; das weitere Verfahren war so, dass entweder von einer und derselben, nach gleichen Volumen gemischten Lösung Fraktionen entnommen wurden, welche die allmählich vor sich gehende Entwicklung des Vorganges kenntlich machten; oder so, dass von Anfang an Mischungen nach verschiedenen Verhältnissen angesetzt und beobachtet wurden, oder drittens endlich so, dass auf die Krystalle der einen die kaltgesättigte Lösung der anderen aufgegossen wurde, nachdem diese zuvor mit der jene Krystalle bildenden anderen Verbindung ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden waren. Alle drei Wege führen, wie ohne weiteres einzusehen, im Wesentlichen zum selben Ziele; der letzte indessen, welcher das sogenannte Ueberwachsen betrifft, zeigt, was man früher schon bei atomistisch gleich constituirten Verbindungen beobachtet hat, dass dasselbe nur dann in ganz reiner Weise zum Ausdrucke kommen kann, wenn einmal die überstehende Lösung von der Substanz der unter ihr befindlichen Krystalle nichts aufzunehmen vermag, denn sonst entstehen sogenannte »zerfressene« Krystalle, die ihre Form in

<sup>1)</sup> Vergl. auch v. Hauer, in Groth's Zeitschr. f. Kryst. 6, 530.

<sup>2)</sup> Unter dem Exsiccator wurden nur die schwer eintrocknenden kobaltchlorürhaltigen Mischungen — Kobaltchlorür ist etwas zerfliesslich — gegen den Schluss der Versuche hin angesetzt.

Folge noch unbekannter, krystallogenetischer Eigenthümlichkeiten nicht immer wieder vervollständigen können, und wenn das andere Mal die Form der übergossenen und der unter den obwaltenden Verhältnissen aus der Lösung anschliessenden Krystalle dieselbe ist, denn sonst setzen sich diese in anderer Form für sich ab.

G. Rose's Wahrnehmung, dass ein hexagonales Spaltungsstück von Kalkspath in einer kaltgesättigten Natronsalpeterlösung unter Beibehaltung seiner Form fortwachsen kann, liefert hierfür, denn der Natronsalpeter krystallisirt ebenfalls hexagonal, ein schönes Beispiel, dem ich das weitere des Ueberwachsens von asymmetrischem Kupfervitriol mit ebenfalls asymmetrischem, zweifach-chromsaurem Kali, oder vielmehr einer Mischung beider Salze hinzufüge.

Zu beachten ist übrigens bei allen Versuchen, dass die für eine Verbindung festgestellte Löslichkeitscurve durch Auflösen einer weiteren Verbindung in derselben Flüssigkeit bekanntlich meistens geändert wird, und dass man daher bei neuen Mischungen auf das Zusammenkrystallisiren nie von vornherein mit Sicherheit schliessen kann; ähnliche Verhältnisse der gegenseitigen Beeinflussung sind längst auch für geschmolzene Verbindungen nachgewiesen, und bestehen wohl auch für Sublimationen.

Auf die sich aus den angeführten Beispielen des Zusammenkrystallisirens ergebenden neuen Fälle von Isomorphie soll vorerst nicht näher eingegangen werden, da es sich zunächst vor Allem um die Sicherstellung und Verallgemeinerung des Hauptfaktums, der Möglichkeit des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter Verbindungen auf Grund der entwickelten Bedingungen also, handelt, nur soviel sei darüber schon bemerkt, dass die erhaltenen Krystalle, was man auch früher schon an isomorphen Mischungen atomistisch gleich constituirter Verbindungen gefunden hat, in Bezug auf Grösse und gute Entwicklung theils die Componenten übertreffen, theils hinter denselben zurückbleiben, und dass sie durchschnittlich von einfacherem Habitus als diese sind<sup>1)</sup>.

Die Versuche wurden absichtlich fast durchgängig mit gefärbten Verbindungen angestellt; dieselben lieferten Krystalle, welche in Folge ihrer mannigfaltigen, oft in verschiedenen Regionen desselben Exemplars deutlich wechselnden Färbungen, schon durch den Augenschein sofort zeigten, dass dabei von chemischer Bindung keine Rede sein kann<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Versuche mit drei und mehr Salzen, bei gleicher Basis oder Säure, sind übrigens ebenfalls schon eingeleitet.

<sup>2)</sup> Auch für den Fall eintretender Wechselersetzungen bleiben die Resultate beweisend; denn es ist hierfür offenbar gleichgültig, ob beispielsweise Chlorkobalt und Kupfersulfat oder Kobaltsulfat und Chlorkupfer die Krystalle bilden.

Die beobachteten Farbentöne waren in der That vielfach von so bunter Verschiedenheit, dass es gerechtfertigt ist, entsprechend und als Stütze der Berthollet'schen Ansicht, der zufolge eine Lösung, in welche zwei Salze mit verschiedenen Basen und Säuren eingetragen werden, in Wirklichkeit eine allen Zusammenstellungen der Basen und Säuren entsprechende Menge von Salzen enthält, anzunehmen, auch Krystalle, die in solchen Lösungen als Mischkrystalle entstehen, könnten in sich eine entsprechende Zahl von Salzen vereinigen. Bei den Mischungen von Kupfervitriol und zweifach-chromsaurem Kali fanden sich z. B. Färbungen und Zusammensetzungen, welche diesen Schluss bestätigt haben<sup>1)</sup>.

Trotz solcher durch sich selbst zeugender Farbenercheinungen wurden doch auch, und zumal bei den weissen Mischungen, qualitative Analysen vorgenommen, die aber in jedem Falle nur dann als beweisend anerkannt wurden, wenn die betreffenden Bestandtheile nach sorgfältiger Entfernung der Mutterlauge, und nachdem das Mikroskop gezeigt hatte, dass homogene Objekte vorlagen, in beträchtlicher Menge gefunden wurden.

Bei der in der Folge vorzunehmenden Untersuchung, in welchem Verhältniss die Eigenschaften der Mischkrystalle zu denen der Componenten stehen, werden selbstverständlich genaue quantitative Analysen vorzunehmen sein; für die Feststellung der Grundzüge aber, deren Inbegriff man im Gegensatz zu der nunmehr wohl unhaltbar gewordenen Lehre von der Isomorphie, kurz als die Lehre von der Heteromorphie bezeichnen kann, waren quantitative Analysen nicht erforderlich. Bei der Leichtigkeit, mit der demnach der Sachverhalt festzustellen war und bei der im Grunde genommen sehr nahe liegenden Natur desselben, kam es mir, mich der von J. R. Mayer einst über die erste Veröffentlichung seines mechanischen Aequivalentes der Wärme gesprochenen Worte bedienend, darauf an, »das Entdeckte gegen Eventualitäten sicher zu stellen«. Weitere schon angedeutete Fragen und Antworten werden sich daraus nunmehr auf Grund klar vorgezeichneter Versuche von selbst ergeben.

Soviel darf aber schon jetzt gesagt werden, dass die mitgetheilten Ergebnisse von allgemeinem Interesse und von einer gewissen Tragweite betreffs der Erweiterung der Krystallographie und der einheitlicheren Auffassung der Krystallisation sind, dass dem Begriffe der Isomorphie von nun an nur noch eine formale Bedeutung zukommt, dass man das Auftreten eines Körpers in einheitlicher Krystallform nicht mehr ohne weiteres als Kriterium für seine chemische Individualität betrachten darf, dass ferner dem entsprechend die Angaben,

---

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die folgende Mittheilung: »Krystallisationsversuche, als Beispiele zu Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft«.

namentlich auch im Gebiete der organischen Chemie, ein Körper lasse sich durch Umkrystallisiren oder wiederholte Sublimation nicht reinigen, oft auf Zusammenkrystallisiren zurückführbar sein werden, dass die Isomorphie nicht einmal mehr als äusseres Classificationsmittel brauchbar ist, und dass dieselbe endlich vor Allem bei der Ermittlung der Atomgewichte auch nicht einmal mehr als bestätigend anerkannt werden kann.

Der Grund, weshalb eine so einfache Beziehung, wie die aufgefundene, so lange verborgen bleiben konnte, mag abgesehen davon, dass die einfachsten Dinge oft am spätesten gefunden werden, darin bestehen, dass atomistisch analog constituirte Verbindungen meistens oder vielfach den oben aufgestellten Bedingungen genügen, und dass man durch diesen Umstand verleitet, es unterliess, die Frage umzukehren und das Zusammenkrystallisiren auf Grund der oben betrachteten Uebergangsverhältnisse aus dem flüssigen und gasförmigen in den festen Zustand zu prüfen, trotzdem man, wie eingangs erwähnt, entsprechende Fälle bereits in der Hand hatte und trotzdem es längst bekannt ist, dass die Trennung von Verbindungen durch Umkrystallisiren und Resublimiren ganz wie bei der Fällung und wiederholten Fällung nur bei verschiedener Löslichkeit, beziehungsweise Flüchtigkeit gelingt. Ich selbst bin, obwohl die sich stets mehrenden Beispiele von Heteromorphie in Verbindung mit den bereits bekannten des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter Verbindungen längst Zweifel über die Richtigkeit der Lehre von der Isomorphie in mir erregt hatten, nicht durch direkt dahin zielende Versuche, sondern durch einige bei Schmelzungen anorganischer Verbindungen schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtungen zu den mitgetheilten Studien veranlasst worden. Bei der bis zu einem gewissen Grade durchgeführten Zersetzung (Schmelzung) von kohlensaurem Baryt in hoher Temperatur (vergl. Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 284), resultirten nämlich theilweise einheitliche Krystalle, die nur aus einem Gemenge von BaO, unzersetzttem Salze und Zwischenstufen bestehen konnten. Analoge Ergebnisse lieferten, bei daraufhin absichtlich unvollständig durchgeführter Zersetzung, später Schmelzungen von salpetersaurem, sowie jodsaurem Baryt, von schwefelsaurem Kalk, von schwefelsaurer Magnesia und zumal von dem schon als Beleg aufgeführten chlorsauren Kali.

Alles in Allem sind also, dem Mitgetheilten zufolge, physikalische Momente und nicht, wie man bisher annahm, die chemische Zusammensetzung für die Art der Krystallisation in erster Linie bedingend.

Wiesbaden, 17. Juli 1882, phys.-chem. Priv.-Labor. d. Verf.