

410. O. Lehmann: Erwiderung auf die Bemerkungen des  
Hrn. H. Kopp zu meiner Kritik der G. Brügelmann'schen  
Arbeiten über Krystallisation.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Hr. Kopp<sup>1)</sup> hält meine Auffassung isomorpher Mischungen als rein physikalischer Mischungen für unzulässig, behauptet ferner eine Unterscheidung physikalischer und chemischer Mischungen (Verbindungen) sei überhaupt »inhaltsleer«, ebenso wie auch eine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Molekülen (Molekülcomplexen und einfachen Molekülen). Krystallisation endlich, bezüglich deren man etwa zweifelhaft sein könnte, sei ebenfalls eine rein chemische Erscheinung. Hierauf erlaube ich mir folgendes zu erwidern:

I. Ueber isomorphe Mischungen.

Hr. Kopp stellt die Regel auf: Sämmtliche isomorphe (d. h. analog zusammengesetzte und in Folge dessen in gleicher Form krystallisirende) Substanzen bilden, wenn sie aus gemengten Lösungen sich ausscheiden, Mischkrystalle mit variablem Verhältniss der einzelnen Bestandtheile oder wenigstens regelmässige Ueberwachungen (Schichtkrystalle). Hiergegen spricht Folgendes:

1. Es giebt isomorphe Körper, die weder Misch- noch Schichtkrystalle bilden oder nur in beschränktem Maasse. ( $\text{AmCl}$  und  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KCl}^2)$ ;  $\text{KClO}_4$  und  $\text{KMnO}_4^2)$ ;  $\text{KNO}_3$  und  $\text{AmNO}_3^2)$ ;  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CrO}_4^3)$ ;  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BeSeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}^4)$ ).

2. Es giebt nichtisomorphe Körper, die sowohl Misch- wie Schichtkrystalle bilden oder sich wenigstens regelmässig an einander ansetzen. Von mir selbst sind folgende Fälle beobachtet<sup>5)</sup>:

1. Chlorammonium mit Eisenchlorid-Chlorammonium.
2. » » wasserhaltigem Eisenchlorür.
3. » » » Manganchlorür.
4. » » » Nickelchlorür.
5. » » » Kobaltchlorür.
6. » » Kupferchlorid-Chlorammonium.

1) Diese Berichte XVII, 1114 ff.

2) O. L. Z. f. Kryst. I, 492.

3) Wyrouboff, Bull. soc. min. d. France 2, 91.

4) Topsoë, Wien. Ac. Ber. (2), 66.

5) Die nähere Beschreibung findet man in meinen Abh. in der Zeitschr. f. Kryst.

7. Kupferchlorid-Chlorammonium mit Eisenchlorid-Chlorammonium.
8. » » » wasserhaltigem Kobaltchlorür.
9. Cadmiumchlorid und Chlorzink.
10. Jod und Jodblei.
11. Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid.
12. Schwefelsaurer Baryt, 2 verschiedene Formen.
13. Chlorkalium und Jod.
14. Manganchlorid und Chlorkalium.
15. Chromchlorid und Quecksilberchlorid.
16. Wasserärmeres und -reicheres Kobaltchlorür.
17. Wasserfreies und wasserhaltiges Eisenchlorür.
18. Rhombisches salpetersaures Ammoniak und Salmiak.
19. Rhomboëdrisches » » » »
20. Reguläres » » » »
21. Kalisalpeter und Chlorkalium.
22. Natronsalpeter » »
23. » » Chlornatrium.
24. Kalisalpeter » »
25. Reguläres und rhomboëdrisches salpetersaures Ammoniak.<sup>1)</sup>
26. Rhomboëdrisches und rhombisches » »
27. Labiles und stabiles Triphenylmethan.
28. » » » Metadinotrobenzol.
29. » » » Resorcin.
30. Zwei verschiedene Formen von Nitroorthotoluidinsulfat.

Ausser diesen Fällen sind noch eine Reihe anderer bekannt, insbesondere mineralogische Vorkommnisse.

3. Es giebt Mischkrystalle isomorpher Substanzen, in welchen die eine Substanz staubförmig in die andere eingelagert erscheint (KCl und AgCl, AgCl und AgJ)<sup>2)</sup>, sowie umgekehrt ganz klare durchsichtige Mischkrystalle nicht isomorpher (AmCl und FeCl<sub>3</sub>, AmCl und NiCl<sub>2</sub>)<sup>3)</sup>.

4. Mischkrystalle isomorpher Substanzen zeigen ähnliche optische Anomalien wie solche nicht isomorpher.<sup>4)</sup>

Auf Grund dieser Thatsachen halte ich nach wie vor isomorphe Mischungen für physikalische nicht für chemische Verbindungen; dass Bildung von Misch- oder Schichtkrystallen besonders bei chemisch

<sup>1)</sup> Bei No. 25—30 ist eine gesetzmässige Stellung beider Modifikationen bei der Umwandlung zu beobachten.

<sup>2)</sup> O. L. Z. f. Kryst. I, 492.

<sup>3)</sup> O. L. Z. f. Kryst. VIII, 438, 446.

<sup>4)</sup> Klocke und Brauns, N. Jahrb. f. Min. 1883 II, 102 ff. und O. L. Z. f. Kryst. VIII, 438.

analog zusammengesetzten Substanzen beobachtet wird, steht in Beziehung zu der anderen Beobachtung, dass Flüssigkeiten von analoger chemischer Zusammensetzung (Kohlenwasserstoffe, geschmolzene Metalle, geschmolzene Salze etc.) sich besonders leicht mit einander mischen oder in einander lösen.

## II. Ueber physikalische und chemische Verbindungen.

Giebt man den soeben ausgesprochenen Satz als richtig zu, so verschwindet sofort die von Hrn. Kopp betonte Unklarheit hinsichtlich der Frage, was eine physikalische, was eine chemische Verbindung ist. Ich definire so:

- »Eine physikalische Verbindung findet statt nach veränderlichem,  
» chemische » » » » festem Verhältniss.«
- »Eine physikalische Verbindung beruht auf Einlagerung eines Stoffes  
zwischen die Moleküle des anderen,  
» chemische Verbindung beruht auf Einlagerung eines Stoffes  
in die Moleküle des anderen.«

Zu den physikalischen Verbindungen gehören:

1. Mechanische Verbindungen, z. B. Schichtkrystalle, Emulsionen.
2. Mischungen und Lösungen, z. B. Mischkrystalle, Salzlösungen.

Zu den chemischen Verbindungen gehören:

1. Molekülverbindungen, z. B. krystallwasserhaltige Salze, Doppelsalze.
2. Atomverbindungen, z. B. Oxyde, Chloride.

Die beobachteten Thatsachen fügen sich dieser Eintheilung so gut ein, dass dieselbe sehr wohl zulässig erscheint. Zugleich vereinfacht sich die schematische Darstellung der Erscheinungen außerordentlich, denn Formeln wie  $(\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{SO}_4$  (isomorphe Mischung) sowie  $\text{Ca}_x \text{C}_x \text{O}_{3y}$  (phys. isomere Modifikation) werden dadurch entbehrlich und bedeutungslos.

## III. Ueber die Aggregatzustände eines Körpers.

Die Erscheinung der physikalischen Isomerie, die soeben erwähnt wurde, führt uns zur Besprechung der weiteren Bemerkung des Hrn. Kopp, dass eine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Molekülen eines Körpers (d. h. Molekülen in den verschiedenen Aggregatzuständen [Molekülcomplexen] und einfachen Molekülen) »inhaltsleer« sei. Gegen diese Behauptung sprechen folgende Thatsachen:

1. Es giebt eine Anzahl krystallisirter Körper, welche in zwei und mehr festen Zuständen auftreten und zwar derart, dass bei einer bestimmten Temperatur beide Zustände (Modifikationen) mit ein-

ander in Berührung gebracht werden können, ohne dass eine Veränderung erfolgt, während bei höherer Temperatur die eine in die andere, bei niedrigerer die zweite in die erste Modifikation sich umwandelt. Bei der Umwandlung in einem Sinne wird Wärme frei, im andern gebunden. Die Umwandlungstemperatur ist von dem herrschenden Drucke abhängig. Ein ringsum isolirter Krystall kann bis zu gewissem Grade Ueberhitzung resp. Ueberkühlung bezüglich der Umwandlungstemperatur erleiden. Befinden sich Krystalle beider Modifikationen gleichzeitig in Lösung, so löst sich je nach der herrschenden Temperatur die eine derselben auf, sobald die andere Modifikation in deren Nähe gebracht wird. Modifikationen dieser Art nannte ich physikalische und polymere. Beispiele, die ich selbst (z. Th. zuerst) beobachtete, sind:

1. Salpetersaures Ammoniak;
2. Kalisalpeter;
3. Salpetersaures Silber;
4. Quecksilberjodid;
5. Zinn;
6. Schwefel;
7. Kalibichromat;
8. Kupfervitriol;
9. Eisenvitriol;
10. Dreifachchlorkohlenstoff;
11. Dreifachbromkohlenstoff.

2. Es giebt eine Anzahl krystallisirter Körper, welche in zwei (oder mehr) festen Modifikationen auftreten, von welchen die eine einen höheren Schmelzpunkt besitzt als die andere. Unter günstigen Bedingungen (namentlich beim langsamen Erwärmen bis nahe zum Schmelzen) wandelt sich letztere in erstere um, und zwar entweder spontan oder erst beim Ritzen oder Berühren mit einem Krystall der ersten Art. Die stabile (labile) Modifikation wird erhalten, wenn der Schmelzfluss (die Lösung) vor dem Erstarren (Krystallisiren) nur wenig (stark) erhitzt war und langsam (rasch) abgekühlt wurde. Beimischung eines Verdickungsmittels zum Schmelzfluss (zur Lösung) befördert die Bildung der labilen Modifikation. Befinden sich Krystalle beider Modifikationen in Lösung, so lösen sich diejenigen der labilen vor einem Heranwachsen der stabilen auf, sie werden »aufgezehrt«. Modifikationen dieser Art nannte ich physikalisch metamere. Solche, bei welchen ich den Umwandlungsvorgang selbst (z. Th. zuerst) beobachtete, sind:

1. Hydrochinon;
2. Paranitrophenol;
3. Benzophenon;
4. Bibrompropionsäure;
5. Mononitrotetrabrombenzol;
6. Isohydrobenzoïnbiacetat;
7. Metachlornitrobenzol;
8. Tolyphenylketon;
9. Nitrometachlornitrobenzol;
10. Chlorzink;
11. Schwefel;
12. Stilbendichlorid;
13. Bibromfluoren;
14. Tribenzhydroxylamin;
15. Benzanisbenzhydroxylamin;
16. Tetramethyldiamidotriphenylmethan;
17. Diphenylnaphtylmethan;
18. Pentamethylleukanilin;
19. Triphenylmethan;
20. Chlorwasserstoffsäures Chrysoïdin;
21. Styphinsäure;
22. Dinitrobrombenzol;
23. Metadinitrobenzol;
24. Resorcin;
25. Phtalsäureanhydrid;
26. Phtalophenon;
27. Trinitrometakresol;
28. Paraphenylendiamin;
29. Amidokresol;
30. Silbersalz des Nitroorthokresols;
31. Orthoquecksilberditolyl;
32. Acetanilid;
33. Triphenylguanidin.

3. Die wasserhaltigen Salze und Doppelsalze zeigen hinsichtlich der Temperaturänderungen ein Verhalten, welches demjenigen physikalisch polymerer Modifikationen ganz ähnlich ist. Es erscheint deshalb gerechtfertigt anzunehmen, dass auch die physikalisch polymeren Modifikationen Molekülverbindungen seien, d. h., dass ihre Moleküle Complexe einer mehr oder minder grossen Anzahl einfacher Moleküle seien. Physikalisch metamere Modifikationen würden dann solche sein, deren (physikalische) Moleküle zwar eine gleiche Anzahl einfacher (chemischer) enthalten, indess in verschiedener Anordnung.

4. Schmelzen und Verdampfen eines Körpers zeigen eine so grosse Analogie mit der Umwandlung einer physikalisch polymeren

Modifikation in eine andere, dass anzunehmen ist, auch die flüssigen und gasförmigen Modifikationen desselben seien physikalisch polymere Modifikationen d. h. Molekülverbindungen.

5. Die Anomalien des Ausdehnungscoëfficienten bei Flüssigkeiten und Gasen, sowie der specifischen Wärme, des optischen Verhaltens und dergl. nöthigen zu der Annahme, es enthalte die Flüssigkeit in der Nähe des Erstarrungs-(Siede)-punkts bereits die feste (gasförmige) Modifikation in sich gelöst, ebenso wie ein Gas in der Nähe seines Condensations-(Sublimations)-punktes bereits den flüssigen (festen) Körper in sich gelöst enthält. Das Mengenverhältniss der beiden Modifikationen wird dabei ähnlich wie bei der Dissociation von (molekularen oder atomistischen) Verbindungen aus verschiedenen Bestandtheilen durch Temperatur und Druck, sowie auch durch die Geschwindigkeit mit der sich diese beiden Grössen ändern und die Zähigkeit der Masse bestimmt.

#### IV. Ueber die scheinbaren chemischen Wirkungen der Krystallisation.

Zur Beobachtung der Krystallisationserscheinungen erweist sich, soweit nicht quantitative, sondern qualitative Untersuchungen vorzunehmen sind, von besonderem Vortheil die mikrokrystallographische Untersuchungsmethode <sup>1)</sup>. Solche Untersuchungen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Jeder wachsende Krystall ist von einer dünnen Schicht minder concentrirter (und etwas erwärmt zuweilen auch durch fremde Substanzen stark verunreinigter) Lösung umgeben, welcher die Anomalien des Wachstums bedingt, diese Schicht wird der »Hof« des Krystalls genannt.

2. In diesem Hofe spielen sich bei Krystallisation von Molekülverbindungen und von Körpern mit mehreren physikalisch isomeren Modifikationen Dissociationsvorgänge ab, in der Weise, dass der durch das Wachsthum des Krystalls der Lösung entzogene Bestandtheil auf Kosten der übrigen in Lösung enthaltenen Stoffe sich stets wieder neu bildet, da das chemische Gleichgewicht der verschiedenen in Lösung enthaltenen Stoffe nur von Temperatur und Druck (sowie etwaigen fremden Beimischungen) abhängt. Verdickungsmittel verzögern diesen Dissociationsvorgang. Derselbe bedingt das »Aufzehren« oder »Anfressen« eines Krystalls durch einen andern.

3. Bei Mengung zweier Schmelzflüsse, von welchen nach dem früher gesagten jeder als Lösung der festen Modifikation in der flüssigen aufzufassen ist, findet die Erstarrung so statt, als wäre jede

<sup>1)</sup> O. L. Wiedemann's Ann. XIII, 506, 1881.

dieser Lösungen durch Beimischung der andern verdünnt, d. h. der Erstarrungspunkt ist niedriger als derjenige der einzelnen Bestandtheile. Der Erstarrungspunkt eines Gemenges dreier oder mehrerer fester Substanzen (von nahe gleichem Schmelzpunkt) kann so tief sinken, dass die pulverisirten Körper beim Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur eine flüssige Masse geben, die nur durch starkes Abkühlen wieder in den festen Zustand übergeführt werden kann (z. B. Thymol, Azobenzol, Dinitrobrombenzol.)

4. Zuweilen wird ein eigentlicher Erstarrungspunkt überhaupt nicht mehr erreicht, das Gemenge der Körper geht allmählich in den amorphen (harz- oder glasartigen) Zustand über. Dasselbe gilt von Schmelzflüssen einfacher Körper, welche mehrere physikalisch metamere Modifikationen besitzen (z. B. Triphenylguanidin) oder beim Schmelzen Zersetzung erleiden (z. B. Zucker?). Das amorphe Erstarren wird begünstigt durch Zusatz von Verdickungsmitteln (z. B. Colophonium, Gummi).

5. Um bei einer amorphen Masse Krystallisation (Entglasung) einzuleiten, ist nöthig dieselben längere Zeit bei niedriger Temperatur sich selbst zu überlassen (so dass reichliche Bildung von Molekülen der festen Modifikation stattfindet), und alsdann soweit zu erwärmen, dass die Masse hinreichend beweglich wird um eine Ausscheidung von Krystallen zu ermöglichen.

6. Es ist anzunehmen, dass jede gelöste Substanz mehrere Sättigungspunkte besitzt. Einen normalen in Bezug auf Krystalle gleicher Art und andere für beliebige fremde Substanzen. Körper mit mehreren physikalisch metameren Modifikationen besitzen für jede Modifikation einen besonderen normalen Sättigungspunkt, ebenso wie auch die Schmelzpunkte verschieden sind. Die labile Modifikation ist leichter löslich.

7. Bei Krystallisation gemengter Lösungen kann in den Höfen der Krystalle der einen Substanz der Gehalt an der andern so hoch ansteigen, dass diese den Sättigungspunkt in Bezug auf die erste erreicht. In solchem Falle erfolgt Bildung von Misch- oder Schichtkrystallen.

Aus Vorstehendem schliesse ich: Krystallisation einfacher Lösungen ist eine rein physikalische Erscheinung, beruhend auf der Wirkung der Krystallisationskraft d. h. der Resultante von Cohäsions- und Adhäsionskräften. Krystallisation der Lösungen von Molekülverbindungen und Schmelzflüssen ist eine zusammengesetzte Erscheinung. Die Dissociationsvorgänge im Hofe der Krystalle bilden den chemischen Theil der Erscheinung, Diffusion und Anlagerung der Moleküle an den Krystall den physikalischen Theil.