

58. Prinzipien der genetischen Stoffbildung

XI. Mitteilung

Stoff-Formung im Gasmedium ¹⁾

von V. Kohlschütter † und K. Dürrenmatt.

(10. III. 39.)

I. Einleitung.

1. Chemische Bedeutung krystalliner Aggregationsformen: Die Versuche, über die im Folgenden berichtet wird, gingen letzten Endes aus der Absicht hervor, Beiträge zum Studium eines Gebietes zu liefern, das als „Chemie krystalliner Aggregationsformen“ bezeichnet werden kann. Der Problemkreis, der hierunter verstanden wird, ist in der Erfahrung gegeben, dass viele Stoffe entweder immer oder unter gewissen Bedingungen als Vereinigung oder Verwachsung von Krystallindividuen auftreten, was nicht nur bezeichnend ist für die Natur und für die spezielle Herkunft der Stoffe, sondern häufig sogar die praktische Bedeutung dieser Stoffe mitbestimmt. Beispiele dafür lassen sich in beliebiger Menge aus den verschiedensten Zweigen der natürlichen, präparativen, analytischen Stoffkunde beibringen. Die Erscheinungen liegen im Bereich mikroskopischer oder makroskopischer Dimensionen.

Forscht man nach den Grundlagen für das Zustandekommen charakteristischer Aggregationsformen, so wird meist leicht ersichtlich, dass diese einerseits von der Natur der Stoffe, andererseits von den Entstehungsbedingungen der Stoffe abhängen. Man kann also von einer Chemie der Aggregationsformen sprechen.

2. Submikroskopischer Aufbau krystalliner Aggregationsformen: Die Tatsachen, die sich beim Studium von mikroskopischen Aggregationsformen ergeben, haben aber eine weiter reichende Bedeutung. Der Dispersitätsgrad der Aggregationsformen, d. h. die Feinheit der aggregierten Strukturelemente ist häufig mikroskopisch nicht auflösbar. Andererseits zeigt die röntgenographische Untersuchung wohl die krystalline Beschaffenheit der Gesamtmasse und den Gittertyp der krystallisierten Stoffe an, sagt aber verhältnismässig wenig über die Art der Vereinigung oder Verwachsung der einzelnen Teilchen aus; die wichtigste morphologische Eigenschaft der Aggregationsform bleibt also dabei unbekannt. Kennt man nun aber die Prinzipien, die sich für die Bildung und Gestaltung mikroskopischer Aggregate erfassen lassen, dann können diese Prinzipien häufig sinngemäss auf ultramikroskopische Verhältnisse übertragen

¹⁾ IX. und X. Mitteilung: V. Kohlschütter † und H. Eggenberger, *Helv.* **22**, 283 (1939).

werden und Anhaltspunkte für die innere Gliederung der Aggregationsformen liefern.

3. **Krystalline Aggregationsformen als Strukturelemente:** Krystallaggregate von bestimmtem Typus spielen auch als selbständige und als Ganzes abgrenzbare Gebilde innerhalb eines Körpers eine Rolle.

In diesem Zusammenhang ist es angebracht, auf eine allgemeine Systematik disperser Körper hinzuweisen¹⁾.

Ihre Grundlage bildet die Unterscheidung mehrerer Struktur-, „Ordnungen“, deren Unterscheidungsmerkmale die gegeneinander abgrenzbaren Strukturelemente mit den sie charakterisierenden Parametern und ihren gegenseitigen Beziehungen sind. Als derartige Ordnungen, die einen dispersen Körper kennzeichnen, werden auseinandergehalten:

1. Ordnung, der krystalline Aufbau, in welchem die Krystallite, also einheitliche Gitterverbände jeder Form und Grösse die Strukturelemente bilden;

2. Ordnung, der Aufbau aus Aggregaten von Krystalliten, die selbst noch wieder Einheiten darstellen und als solche eine Beschreibung ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens zueinander verlangen;

3. Ordnung, die „Textur“, d. h. die relativ grobe Struktur, die zustande kommt, indem Krystallitaggregate ihrerseits weiterhin zu regelmässigen Gebilden zusammentreten; ihre Strukturelemente bilden also schon beträchtliche Teile des Gesamtkörpers.

Nicht alle diese Strukturordnungen kommen in jedem Körper vor, aber ebenso können noch kompliziertere Strukturen mit einer grösseren Zahl von Ordnungen vorhanden sein.

Mit diesen Ausführungen wird somit auch von der Seite der morphologischen Systematik her die Aufmerksamkeit auf die krystallinen Aggregationsformen gelenkt und ihre gesonderte Betrachtung gefordert. Ihre Beschreibung muss auf die Erfassung ihrer spezifischen Merkmale ausgehen, zu denen einerseits die Charakteristik der Strukturelemente selbst, anderseits die gegenseitigen Beziehungen derselben gehören. Richtlinien dafür sind in einer Aufzählung der Variablen enthalten, die nach *Wesselowski* und *Wassiliew* die Strukturelemente in der ersten bzw. zweiten Ordnung charakterisieren, nämlich:

a) Die Zusammensetzung der Krystallite, d. h. die krystall-chemische Struktur;
b) die Grösse der Krystallite, d. h. der Dispersitätsgrad, der je nach der Untersuchungsmethode und nach der Einstellung der Beschreibung verschieden ausgedrückt werden kann (z. B. durch die mittleren Dimensionen der Krystallite, oder ihre spezifische Oberfläche oder die Verteilung von Krystalliten ihrer Grösse nach [„granulometrische Zusammensetzung“]);

c) der krystallographische Habitus der Krystallite.

¹⁾ *W. S. Wesselowski* und *K. W. Wassiliew*, *Z. Kryst.* **89**, 156 (1934).

Unter den Variablen, die die gegenseitigen Beziehungen der Strukturelemente kennzeichnen, werden angeführt:

- a) der Orientierungsgrad der Krystallite, der ein Mass für den Ordnungszustand des Gesamtkörpers ergibt;
- b) die Raumerfüllung, — das Gesamtgefüge des Aggregates unter Berücksichtigung der Zwischenräume zwischen den Krystalliten nach Art, Verteilung und Grösse;
- c) die Art der Bindung der Strukturelemente, die quantitativ schwer auszudrücken ist und vom gänzlichen Mangel einer Bindung über elastische Verfestigungen zu völliger Starrheit variieren kann.

Für die Struktur als Ganzes kommen schliesslich noch in Betracht:

- a) Eventuelle gesetzmässige räumliche Änderung der Struktur („Bathotropie“), die speziell bei krystallinen Wachstumsaggregaten vorkommt und in den Grenzschichten zwischen Elementen der Strukturen zweiter (und höherer) Ordnung einen besonderen Fall bilden;
- b) Zeitliche Änderung der Struktur unter den im System herrschenden Bedingungen (Alterung, — „Chronotropie“ —).

Diese Gesichtspunkte erscheinen fruchtbar und entwicklungs-fähig, soweit es möglich sein wird, sie mit genetischen Betrachtungen zu verbinden. Dies ist sicher vielfach der Fall, so dass Klassifikationen nach der Genese eines Körpers und seiner Struktur schliesslich zusammenfallen würden. Die Anwendbarkeit ihrer Systematik in diesem Sinne ist von *Wesselowski* und *Wassiliew* für die Charakterisierung graphitischer Körper gezeigt worden. Objekte, die ebenfalls hier eingeordnet werden können, sind die krystallinen Aggregationsformen der elektrolytischen Metallabscheidung und der Krystallisation verschiedener Elemente und Verbindungen aus gasförmigen Medien.

4. Besonderheit der Krystallisation aus gasförmigen Medien: Die elektrolytische Metallabscheidung erfolgt unter ausgesprochen topochemischen Bedingungen, d. h. sie unterliegt den besonderen Einflüssen fester Grenzflächen. Für das Studium des Krystallisationsvorganges bietet sie grosse Vorzüge wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Abscheidungsvorgänge durch die elektrischen Faktoren reguliert und kontrolliert werden können¹⁾. Um dem Wesen der krystallisierten Aggregationsform näher zu kommen, musste das Phänomen zunächst einmal an seiner Wurzel gefasst werden, d. h. es mussten Vorgänge untersucht werden, bei denen die Krystallisation aus den Komplikationen gelöst ist, die bei der elektrolytischen Metallabscheidung und ganz allgemein in flüssigen Medien bestehen. Dies ist möglich, wenn der krystallisierende Stoff aus gasförmigem Medium abgeschieden wird.

¹⁾ Vgl. die Untersuchungen von *V. Kohlschütter* und Mitarbeitern, *Z. El. Ch.* **33**, 272, 277, 290 (1927); **33**, 213 (1932) und *V. Kohlschütter* † und *H. Eggenberger*, *Helv.* **22**, 283 (1939).

Für die Beschaffung und Charakterisierung von krystallinem Untersuchungsmaterial durch Kondensation in Gasen kommen vor allem zwei Arbeitsweisen in Betracht:

1. Verdichtung krystallisierbaren Stoffes inmitten des Gesamt- raumes des Mediums und Auffangen bzw. Sammlung des verdichteten Materials durch geeignete Massnahmen (Sedimentation, elektrische Niederschlagung, Abtrennung durch Filtration oder Abschleuderung bei bewegtem Medium);

2. Verlegung des Verdichtungs Vorganges an Grenzflächen des Gesamt- raumes, wie z. B. Lokalisation auf Trägerplatten.

Das erste Verfahren geht über eine Aerosolbildung und das verdichtete disperse Material kann zur Charakterisierung der Form von Teilchen in Rauchen dienen, denen es sich mit abnehmender Grösse seiner Einheiten nähert. Für die Bildung von Aggregations- formen ist hier genügend Spielraum geboten.

Das zweite Verfahren bietet ähnliche Verhältnisse für die Unter- suchung der Verdichtungsprodukte wie die elektrolytische Krystalli- sation auf Kathoden, ohne den oben erwähnten Nachteil zu besitzen, der in dem Einfluss des flüssigen Mediums liegt.

Beide Verfahren haben ihre Vorzüge und Nachteile. Zu ihrer Beurteilung ist es daher zweckmässig, in einem folgenden Kapitel zunächst einmal prinzipielle Tatsachen der Kondensation von Materie in gasförmigen Medien, soweit sie hier in Betracht kommen, kurz im Zusammenhang zu besprechen.

II. Allgemeines über Krystallisation in gasförmigen Medien.

Es müssen zunächst noch einige Begriffe erläutert werden, welche die Beschreibung der Erscheinungen erleichtern und gleich- zeitig die Erscheinungen auf allgemeine Prinzipien der Stoffformung zurückzuführen.

1. Keimbildung und Keimwachstum: Sowohl bei der Ver- dichtung des krystallisierbaren Stoffes inmitten des Gesamt- raumes des gasförmigen Mediums, als auch bei der Verlegung des Verdich- tungsvorganges an Grenzflächen des Gesamt- raumes bedeutet die Ent- stehung krystalliner Produkte eine Kondensation aus dem Zu- stand der molekularen Aufteilung. In beiden Fällen müssen die Vorgänge der Keimbildung und der Krystallentwicklung aus- einandergehalten werden, die grundsätzlich jede Krystallisation be- herrschen. Das Verhältnis, in welchem die Vorgänge der Keimbildung und der Krystallentwicklung zueinander stehen, hängt von der Natur des krystallisierenden Stoffes, von den Konzentrationen, von dem Übersättigungsgrad, von der Temperatur und von der Zähigkeit des

unbeteiligten Mediums ab¹⁾); durch verschiedene Kombinationen dieser Einflüsse können die mannigfaltigsten Erscheinungen hervor gebracht werden.

2. Raum- und Wandkondensate: Unter präparativen Gesichtspunkten bedeutet es einen wesentlichen Unterschied, ob die Bildung der festen Phase entweder lokalisiert an Grenzflächen des Gesamtraumes erfolgt und ob gerade dort die Abtrennung der festen Phase vom Gasmedium stattfindet, oder ob sich die Bildung der festen Phase inmitten des Gesamtraumes des gasförmigen Mediums abspielt und ob man erst durch nachträgliche Sedimentation, elektrische Niederschlagung, Filtration und ähnliche Trennungsvorgänge die feste Phase absondert. Der eine Fall liegt vor, wenn die Verdichtung an eine gekühlte Stelle der Gefässwandung verlegt wird, wie dies meist bei den gewöhnlichen Operationen zur Reinigung von Substanzen durch Sublimation geschieht; er wird besonders begünstigt, wenn Verdampfung und Verdichtung bei vermindertem Druck vor sich gehen. Bekanntlich erhält man dann, bei einigermaßen grösseren Stoffmengen, krystalline Ablagerungen als mehr oder minder dichte Schichten oder Krusten — dem Wesen nach kompakt-disperse Körper —, die in allen Abstufungen der Dispersität und Gestaltung der Teile auftreten können. Im andern Falle liefert die Absonderung vom Gasmedium lockere diskret-disperse Haufwerke aus kleinen unverbundenen Einheiten.

Die beiden Möglichkeiten bestehen auch bei der Metallkrystallisation in flüssigen Medien. Ihre Besonderheiten sind von dorthier ziemlich bekannt. Bei der Elektrolyse ist die Metallkrystallisation an die Grenzfläche der Kathode verlegt; dabei entstehen je nach den besonderen Umständen zusammenhängende polykrystalline Ablagerungen mit noch isoliert hervortretenden Einzelindividuen oder kompakt-disperse Körper als dichte, feinteilige Überzüge und Schichten bis grobkrystallische Gefüge.

Die Metallkrystallisation kann aber auch durch Metalldampfverdichtung oder chemische Reduktion inmitten einer Flüssigkeit vor sich gehen und zu hochdispersen Zerteilungen von kolloiden Dimensionen führen; auch hier besteht die Ausscheidung nachgewiesenermassen aus krystallinen Teilchen.

Der prinzipielle Gegensatz zwischen „Raum“- und „Ortsvorgängen“, der sich in so vielen Stoffbildungsprozessen als wesensbestimmend erwiesen und zur begrifflichen Abgrenzung topochemischer Reaktionen geführt hat, tritt auch bei der Krystallisation im gasförmigen Medium deutlich hervor; auch hier ist man berechtigt, die Verdichtungsprodukte als „Raum“- und „Orts“- („Wand“-) Kondensate zu unterscheiden.

¹⁾ Vgl. dazu die Abhängigkeit der Dendritbildung von diesen Faktoren bei *A. Papapetrou*, Z. Kryst. **92**, 89 (1935).

3. Wachstumsaggregate und Häufungsaggregate: Das zum Vergleich herangezogene Beispiel der Metallkrystallisation veranschaulicht noch eine weitere Alternative, die einem physikalisch-chemischen Geschehen vielfach den bezeichnenden Zug gibt: die Stoffbildung vollzieht sich bei Entstehung der kolloiden Metalllösung „synchron“, das will sagen: gleichzeitig im ganzen System, bei der kathodischen Abscheidung aber „diachron“, d. h. zeitlich erstreckt, durch allmähliche Nachlieferung von ausscheidbarem Stoff, wie sie durch den elektrischen Stromfluss geregelt wird.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, dass ähnliche Unterschiede auch bei der Krystallisation im gasförmigen Medium gemacht werden können. Es werden dementsprechend „Wachstumsaggregate“ und „Häufungsaggregate“ unterschieden. Wenn nämlich die Angliederung weiterer Strukturelemente an primäre Krystalle unter erneuter Keimbildung vor sich geht, weil das Wachstum der Übersättigung nicht nachkommt, wächst das sekundäre Gebilde auf Kosten molekular zerteilten Stoffes aus der Gasphase heran; man hat es mit „Wachstumsaggregation“ zu tun. Wenn dagegen ursprünglich getrennt gebildete Einheiten sich vereinigen, wie es bei der Koagulation disperser Systeme im Gas- oder Flüssigkeitsmedium im ultramikroskopischen Gebiet geschieht, aber natürlich auch mit grösseren Einheiten geschehen kann, wird von „Häufungsaggregation“ gesprochen. Zwischen beiden steht der Fall, dass es durch Umsublimation oder Umlösung kleinerer primärer Einheiten zu Wachstumsaggregation kommt.

4. Vorstufen der Krystallisation: Mit dem Begriff „Wachstumsaggregat“ wird bereits eine Frage berührt, die für Kondensationsprozesse in Gasmedien spezielle Beachtung beansprucht, nämlich die nach sonstigen Vor- und Zwischenstufen der Aggregatbildung.

Bei der vergleichswisen Heranziehung der Metallausscheidung in flüssigen Systemen wurde noch nicht darauf Rücksicht genommen, dass ein chemischer Vorprozess — wie dort die Ionenentladung — erst den ausscheidbaren Stoff liefern muss. Ebenso kann die Bildung fester Produkte aus der Gasphase nicht nur durch einfache Dampfverdichtung erfolgen, sondern auch durch chemische Reaktionen, die von gasförmiger zu fester Substanz führen, eingeleitet werden. (Reduktion flüchtiger Metallchloride, Oxydationen von Metaldämpfen, photochemische Zersetzung flüchtiger Verbindungen.)

Art und Bedingungen solcher Vorreaktionen sind für die Entstehung typischer Aggregationsformen, die ja ein Problem der Genomorphie ist, vielfach von ausschlaggebender Bedeutung und müssen in jedem Falle, wo die Stoffbildung einen solchen Weg nimmt, eingehend berücksichtigt werden. Dabei wird immer das stark indivi-

duelle Moment im Zusammenhang von Bildungsvorgang und Bildungsform hervortreten, die „Chemie“ der Aggregationsformen, d. h. die Vermannigfaltigung allgemeiner Erscheinungen durch stoffliche Faktoren macht sich geltend. Auf diesen Fragenkomplex soll aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; Zusammenfassendes darüber ist schon vor längerer Zeit in einem Referat von V. Kohlschütter¹⁾ über Aerosole gesagt worden.

Unsere Arbeitsweise wurde durch Erfahrungen bei älteren Untersuchungen des Berner Institutes bestimmt²⁾. Diese Arbeiten galten vorwiegend Fragen der physikalisch-chemischen Morphologie der Stoffe, während die weiterhin besonders zu beachtenden Studien von *Whytlaw-Gray*³⁾ in erster Linie auf die Physik der Bildung und des Verhaltens von dispersen Systemen gerichtet waren, aber auch Beiträge zur Frage der Struktur der Partikel in ihnen brachten.

Das bei diesen Untersuchungen gesammelte Beobachtungsmaterial zeigt, dass

1. sich sowohl bei einfachen Sublimations- (oder Destillations-)prozessen, als auch bei primärer Kondensation zu Aerosolen und nachträglicher Sedimentation ihrer dispersen Phase Feststellungen über Aggregatbildung machen lassen, und

2. dass dabei eine stetige Linie von ultramikroskopischen bis zu makroskopischen Gebilden verfolgbar ist.

Bei unseren Versuchen schien es zweckmässig, auf Beobachtungen mit mittelstarken Vergrösserungen auszugehen. Infolge dessen sahen wir von vornherein von Verfahren ab, die disperse Systeme mit sehr kleinen Teilchen liefern, wo Aussagen über ihre Struktur nur auf indirektem Wege möglich sind. Durch langsame Sublimation (d. h. bei geringer Übersättigung) erhielten wir so kleinere Krystallaggregate von meist grossem Formenreichtum, die sich für die vorliegenden Zwecke als sehr geeignet erwiesen.

III. Übersicht über die Versuche und ihre Ergebnisse.

Nach den in den vorhergehenden Kapiteln aufgestellten Richtlinien sollten die, die Stoff-Formung im Gasmedium massgebenden Grundsätze an einigen typischen Beispielen verfolgt werden. Umfängliche orientierende Vorversuche zeigten, dass Raumkondensate aus grossen Gasvolumina für diese Zwecke keine besonders günstigen

¹⁾ Koll. Z. **42**, 218 (1927).

²⁾ V. Kohlschütter und C. Ehlers, Z. El. Ch. **18**, 373 (1912); V. Kohlschütter und J. L. Tüscher, Z. El. Ch. **27**, 225 (1921); H. W. Kohlschütter, Koll. Beih. **24**, 319 (1927).

³⁾ R. Whytlaw-Gray and H. S. Patterson, „Smoke“, a study of aerial disperse systems, London (1932).

Objekte waren, daher hielten wir uns im weiteren an Sublimationsverfahren mit Ortskondensation.

Da voraussichtlich bei Verwendung elementarer Stoffe die chemischen Komplikationen kleiner sein würden, beschränkten wir unsere Versuche einerseits auf Jod, anderseits auf Zink und Cadmium.

Das Nichtmetall Jod eignete sich wegen seines hohen Dampfdruckes, des steilen Verlaufes der Dampfdruckkurve, der Unangreifbarkeit durch Luft und des hohen Krystallisationsvermögens. Ferner war eine möglicherweise vorhandene Polymorphie und ihr Einfluss auf den Formenreichtum zu untersuchen.

Die beiden Metalle Zink und Cadmium haben mit Jod das ausgesprochene Krystallisationsvermögen gemeinsam, und sind auch noch leicht vergasbar. Hier liegt zwar keine Polymorphie vor, aber besondere Krystallwachstumseffekte sind bekannt. Ein Produkt der Verdichtung von Zinkdampf im Gasmedium ist der als „Zinkstaub“ bekannte disperse Körper, dessen nähere Untersuchung wünschenswert war.

Exakt quantitative Untersuchungen konnten nicht gemacht werden, da dies unverhältnismässig grosse Komplikationen in den Apparaturen und Arbeitsweisen gefordert hätte, und die eventuell sogar wegen der Verkettung vieler Faktoren miteinander vieldeutig geblieben wären. Daher beobachteten wir zur Hauptsache statistisch, und strebten bei allen, oft vielfach wiederholten Versuchen eine gute Reproduzierbarkeit an.

Insgesamt wurde so ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial aus objektiv und durch ihre Entstehungsgeschichte gekennzeichneten genomorphen Substanzen zusammengebracht, das einerseits die Grundlagen der in Abschnitt I und II dargelegten Anschauungen lieferte, anderseits als experimentelle Unterlage für umfassendere Vergleichen mit andersartigen Objekten dienen kann, wie sie für die rationelle Beschreibung disperser Strukturen und die Fundierung einer „Chemie der Aggregationsformen“ erforderlich sind.

Zur Untersuchung von Wandkondensaten (Sublimationsbeschläge) arbeiteten wir eine neue Methode experimentell so aus, dass diese auch anderweitig bei morphologischen Studien verwendbar ist.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist das, dass zwar eine deutliche Individualisierung der ins Auge gefassten Erscheinungen nach der Stoffart gefunden wurde, dass aber die Stoffart nicht allein und an und für sich das Ergebnis bestimmt, sondern ausgesprochene „Ganzheitseffekte“¹⁾ vorliegen, die vollkommen reproduzierbar aus einem geregelten Zusammenwirken verschiedener Faktoren hervorgehen.

¹⁾ V. Kohlschütter, Helv. 17, 1094 (1934).

Mit andern Worten: „Syntaktische“ Beziehungen in den physikalisch-chemischen Bedingungen beherrschen auch hier die Erscheinungen.

IV. Krystall- und Aggregatbildung bei der Verdichtung von Joddampf.

A) Zur Frage der Dimorphie des Jods.

Nach der bis heute vorliegenden chemischen Literatur kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob Jod in zwei Modifikationen vorkommt. *Groth*¹⁾ erwähnt nur die Formen des rhombischen Jods, bezeichnet es aber als „ein ausgezeichnetes Beispiel grosser Mannigfaltigkeit der Ausbildung“.

Strukturuntersuchungen²⁾ führten in allen Fällen zu einem rhombischen A-14 Gittertyp. Dennoch sind in den Handbüchern von *Gmelin*³⁾ und *Abegg*⁴⁾ zwei Arbeiten über monoklines Jod zitiert.

*Fedorow*⁵⁾ untersuchte zufällig Jodkrystalle, die sich an dem Korkstopfen einer Flasche mit Jodlösung gebildet hatten. Ein Teil derselben waren blättchenförmig (die normale Form), ein anderer langprismatisch-monoklin, mit sechseckigem Querschnitt und einem Axenwinkel von 86°. *Fedorow* nennt diese Krystalle stark pseudohexagonal; im übrigen hat er die beiden Formen nicht einzeln dargestellt und scheint sich auch nicht weiter damit beschäftigt zu haben.

*V. Kurbatow*⁶⁾ entdeckte bei der Sublimation von Jod aus einem Becherglas an den gekühlten Boden eines Kolbens einen Unterschied in der Ausbildung der Krystalle, je nach der Temperatur der Kondensationsstelle und schreibt:

„Wenn die Kondensationstemperatur oberhalb $46,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ C lag, so erhielt ich rhombische, tafelige Krystalle, die fest an der Unterlage klebten. War die Temperatur aber niedriger, so bildete das Jod monokline, hängende Dendriten, die sich leicht abstreifen liessen. Diese Dendriten hatten ganz das Aussehen der *Fedorow*'schen monoklinen Krystalle und so ist es nicht zweifelhaft, dass damit beide Modifikationen des Jods dargestellt sind. Der Umwandlungspunkt für beide liegt bei 46° – 47° C, wonach Enantiotropie vorliegt.“

Zur experimentellen Überprüfung arbeitete ich vorerst genau nach den Angaben *Kurbatow*'s.

Bei einer Sublimationsdauer von 10 Min. bemerkte ich tatsächlich bei Kondensationstemperaturen oberhalb 46° tafelige Kryställchen, die fest am Glase hafteten (vgl. Fig. 1, Tafel I).

¹⁾ Chemische Krystallographie Leipzig, 1906, I, S. 39.

²⁾ *A. Ferrari*, Rend. R. Accad. Lincei, **5**, 582 (1927); *P. M. Harris, E. Mack, F. C. Blake*, J. Inst. Metals **44**, 149 (1930); Strukturbericht I, 759; II, 5; III, 221; *C. Neubauer*, „Die Allotropie der Elemente“, Stuttgart 1936, S. 67.

³⁾ 8. Aufl. **8**, 73.

⁴⁾ Leipzig 1913, **7**, 349.

⁵⁾ Bull. Acad. Sci., St. Petersburg **12**, 287 (1905), russ.; Referat in Z. Kryst. **46**, 215 (1909). ⁶⁾ Z. anorg. Ch. **56**, 230 (1908).

Unterhalb 42° wuchsen lange und dünne Krystalle, die mit ihrer Spitze am Glase hingen (vgl. Fig. 2) und die den *Kurbatow'schen* „monoklinen Dendriten“ entsprachen.

Im Übergangsbereich zwischen 42° und 46° konnten wir Krystalle erkennen, deren Form ebenfalls in der Mitte der beiden Extremfälle lag.

Die Beobachtung *Kurbatow's* bestätigte sich, nur fanden wir ein Temperaturintervall von 5° am „Umwandlungspunkt“.

Beim Verfolgen des Krystallwachstums bemerkten wir dagegen, dass erstes Sublimationsprodukt (bei verschiedenen Kondensationstemperaturen) stets rhombische Tafeln waren. Bis diese ungefähr 0,03 mm gross geworden waren, was in etwa 1 Min. erreicht wurde, behielten sie ihre Form unverändert bei, dann aber setzte eine Differenzierung mit der Kondensationstemperatur ein; je tiefer diese lag, um so langgestrecktere Formen bildeten sich aus den Tafeln, und nach 10 Minuten waren bis 5 mm lange Dendriten entstanden (bei tiefen Temperaturen). *Kurbatow* beobachtete offenbar nur den Endzustand und nicht auch das Wachstum, denn von dem allem erwähnt er nichts.

Bei diesen Versuchen erhitzen wir das Becherglas mit dem Jod auf dem Wasserbad; bei Ersatz desselben durch eine elektrische Heizplatte fanden wir überdies, wie die Grenze der beiden Ausbildungsweisen sich mit steigender Heiztemperatur ebenfalls nach oben verschob, eine Beobachtung, die zeigt, dass diese Grenze nicht einem Umwandlungspunkt entsprechen konnte.

Danach scheint eine Polymorphie oder mindestens Enantiotropie schon fraglich. Was die *Fedorow'schen* prismatischen Krystalle waren, bleibt bis jetzt unbekannt. Vielleicht bestehen sie gar nicht aus reinem Jod, sondern enthalten noch Verunreinigungen, was bei ihrer Bildung aus einer Jodlösung an einem Korkstopfen nicht ausgeschlossen ist. Wir sahen bei Jodsublimationen unter den verschiedensten Bedingungen nie etwas ähnliches. Auch die sonstigen Behauptungen *Kurbatow's* sind nicht uneingeschränkt gültig. Was er bei verschiedenem Habitus als Polymorphie deutete, bezeichnet man heute besser als zwei Bildungsformen. Diese sind aus der gleichen Grundform (kleine rhombische Tafeln) durch andere Wachstumsbedingungen, in diesem Falle wegen verschieden grosser Übersättigung, hervorgegangen; verschiedene Modifikationen müssten sich aber gerade in den ersten Stadien unterscheiden.

B) Sublimation von Jod aus Schälchen.

Arbeitsmethode: Nachdem die vorhergehenden Versuche gezeigt hatten, wie bei variabler Übersättigung verschiedene Bildungsformen entstehen, trachteten wir danach, möglichst alle experimentellen Bedingungen gut zu definieren, wozu wir die folgende Anordnung verwendeten:

Auf einem Mikroheiztisch (der eine Temperatur von 40° auf 1° konstant hielt) stand ein flaches Glasschälchen (von 4 cm Durchmesser und 1 cm Höhe) mit etwas Jod. Die langsam in die Höhe diffundierenden Joddämpfe kondensierten sich an einer über das Schälchen gelegten geschliffenen Glasplatte, die ihrerseits von einem mit Wasser gefüllten Kupferzylinder mit flachem Boden gekühlt wurde. Während eines Versuches schwankte so die Kühltemperatur zwischen 13° und 15° . Zur grösseren Änderung der Abscheidungsbedingungen brauchten wir als Kondensationsflächen nicht nur die Glasscheibe, sondern auch Bleche, Objektträger aus Spezialglas oder sogar Krystallflächen, in dem wir dünne Krystall-Spaltstücke mit Wachs auf die Unterseite der Deckscheiben klebten.

Zur mikroskopischen Betrachtung legten wir die Glasplatten mit dem Jodbeschlag nach oben auf eine kleine Schale (als Träger); das Ganze befand sich in einer grösseren (zugedeckten) Schale.

In einer Reihe von Vorversuchen legten wir die günstigsten Bedingungen fest, welche lauteten:

Heizung 40° . Kühltemperatur 13° — 15° . Das Schälchen mit dem Jod wurde auf der Heizplatte vorgewärmt, und dann setzte man die eigentliche Kodensationsfläche während 5 Minuten auf. Die Unterlage, deren formändernde Wirkung wir untersuchten, variierte wie folgt:

isotrope Oberflächen: Glassorten mit verschiedener Hygroskopizität;

krystalline Oberflächen: Metallbleche;

anisotrope Oberflächen: Wachstums- und Spaltflächen natürlicher oder gezüchteter Krystalle.

Es zeigte sich, dass das Jod nicht jedesmal in neuen Formen auftrat, im Gegenteil, eine beschränkte Anzahl von Typen ergaben einzeln oder in Kombination alle die beobachteten Bildungsformen.

Charakteristische Formen:

1. Kleine rhombische Tafeln (vgl. Fig. 3). Ihre Flächenzahl und -Lage entsprach den *Groth'schen* Formen, sie waren tafelig nach (010) gewachsen, und traten auch bei den *Kurbatow'schen* Versuchen auf. Die Flächen wiesen häufig Löcher auf, eine Folge bevorzugten Kantenwachstums.

2. „Bikrystalle“ (vgl. Fig. 4). Diese Gebilde sind schon als Wachstumsaggregate (aus meistens zwei Tafeln) anzusprechen. Ein Krystallit klebte flach auf der Unterlage und hatte auf seinen Krystallflächen tiefe Löcher, der andere Teil des Individuums war mit dem ersten schief verwachsen, stand von der Unterlage ab und ragte in den Gasraum; er war als dünne Tafel ausgebildet, die meistens glatt war, oder auch eine Art „Stromlinienstruktur“ zeigte.

3. Längliche Aggregate (vgl. Fig. 5). Hierhin gehörten auch die „monoklinen Dendriten“ von *Kurbatow*. Ausgezeichnet waren

sie durch Entwicklung einer Achse infolge Aneinanderreihen vieler Rhomben. Ihre Dicke war sehr gering, und wenn sie sich frei in den Gasraum entwickeln konnten, so zeigten beide Seiten eine glatte Oberfläche.

Beschreibung der Versuche:

1. Isotrope Oberflächen: Glassorten mit verschiedener Hygroskopizität.

Um der Kodensationsfläche einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt zu erteilen, arbeiteten wir wie folgt: Das mit Chromschwefelsäure und Leitfähigkeitswasser gereinigte Glas erhitzten wir (ohne abzuwischen) im Trockenschrank auf 180° und trockneten es über Phosphorpentoxyd einen Tag lang. Dann brachten wir dasselbe in Atmosphären von bestimmter Feuchtigkeit; dazu dienten Exsikkatoren mit 44-proz. Schwefelsäure, 50-proz. Sättigung bei 20° , Wasser, 100-proz. Sättigung bei 20° .

Eine sichtbare Wasserhaut ergab ein Taubeschlag, wenn man die Glasscheibe während 3 Minuten dicht über Wasser von 40° hielt, es entstand ein Tau mit einer durchschnittlichen Tröpfchengröße von 0,1 mm.

Auf trockenem Glas (vgl. Fig. 6) bauten sich die Individuen aus Krystalliten auf, welche selbst kleine rhombische Tafeln mit starkem Kantenwachstum und verzerrten Flächen waren. Sehr oft traten auch die „Bikrystalle“ auf, die gerade für trockene Oberflächen charakteristisch waren. Der allgemeine Typus kann unregelmässiges Wachstumsaggregat genannt werden.

Auf Luft-feuchtem Glas (50-proz. ges.) (vgl. Fig. 7) bildete sich der Formtypus der einfachen Tafeln rein aus, genau wie das erste Sublimationsprodukt nach *Kurbatow*, wo auch die Glasoberfläche etwas feucht war.

Auf feuchtem Glas begannen die Krystalle durch Anlagerung von Rhomben in der Längsaxe auszuwachsen, und

auf einem Taubeschlag (vgl. Fig. 8) erhielten wir die „länglichen Aggregate“; es war die gleiche Formbeeinflussung wie bei den *Kurbatow*'schen Versuchen durch tiefere Kondensationstemperaturen. Die „länglichen Aggregate“ entstanden, wenn sich auf einem Wassertropfen ein kleiner tafeliger Krystall befand, der in die Länge wuchs, sobald er etwa 0,03 mm gross war, die ganze Wachstumsaggregation erfolgte, wie die Bildung der „monoklinen Dendriten“ von *Kurbatow*.

Beim Ersatz des gewöhnlichen Glases durch das weniger hygroskopische Quarz- oder Tempaxglas änderten sich die Formen dahin, dass sich auf der trockenen Oberfläche der dafür charakteristische Typus besonders schön entwickelte; eine feuchte Quarzglas-Oberfläche unterschied sich (wegen des Überwiegens des Wassereinflusses) weiter nicht mehr von einer aus gewöhnlichem Glase.

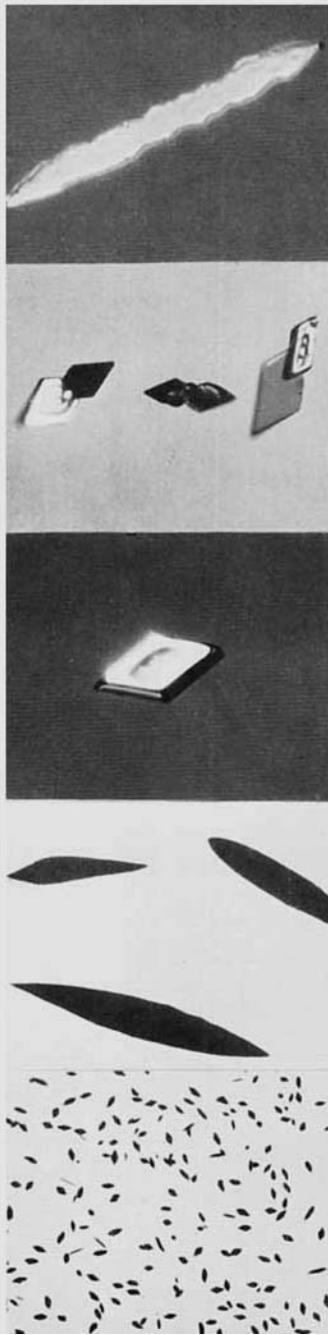


Fig. 1. „rhombisch“ 80× Fig. 2. „monoklin“ 10× Fig. 3. „Tafel“ 130× Fig. 4. „Bikrystalle“ 70× Fig. 5. „Längl. Aggregate“ 130×
Jodversuche nach Kurbatow



Fig. 6. Trockenes Glas Fig. 7. Luftfeuchtes Glas Fig. 8. Taubeschlag Fig. 9. Glimmer Fig. 10. Anhydrit
Jodkrystalle auf verschiedene Kondensationsflächen (50×)

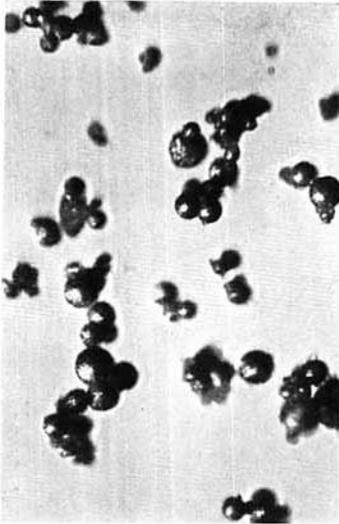


Fig. 11. Zinkstaub 200 ×

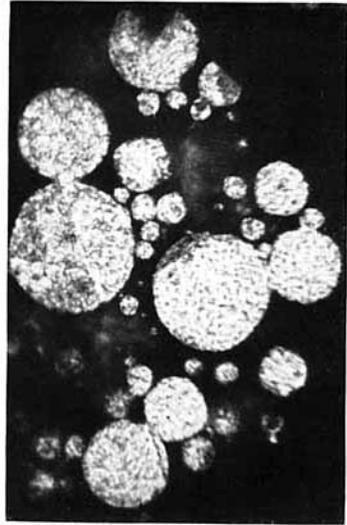


Fig. 12. Zinkstaub 1000 ×

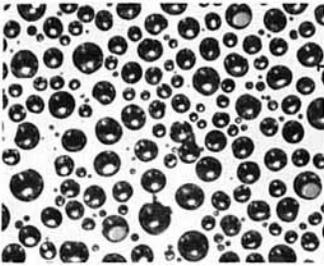


Fig. 13. „Kugeln“ 60 ×

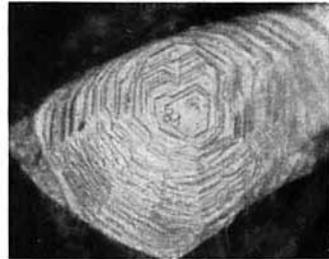


Fig. 14. „Schichtkristalle“ 80 ×

Zink-Sublimation

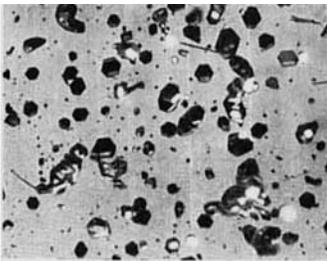


Fig. 15. „isometrische Krystalle“ 60 ×

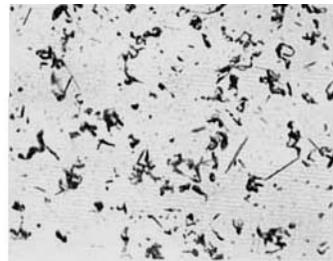


Fig. 16. „Nadeln“ 70 ×

Gemeinsame Eigenschaften: Ein erstes Merkmal zu einer Diskussion der Formen bildet die Keimzahl; die Keimbildungsgeschwindigkeit des Jods ist sehr klein und wird von der Krystallwachstumsgeschwindigkeit stark übertroffen. Bei Sublimation an eine etwas feuchte Glasplatte wuchsen normalerweise im Mittel 35 Keime auf 4,4 mm² aus, aber bei sehr langsamen Arbeiten (Sublimation von 28° auf 20° während zwei Tagen) gelang es, auf der ganzen Glasplatte (12 cm²) 3 Krystalle zu züchten, an denen sich aller Joddampf kondensierte und die dann entsprechend gross wurden.

Die Keimzahl ist wertvoll, weil sie durch eine einfache Überlegung mit der Übersättigung in Beziehung gebracht werden kann. Weil in der gleichen Zeit bei allen Versuchen stets die gleiche Menge Jod verdampfte, so erhielt das einzelne Individuum umso mehr Jod, je weniger Krystalle zugleich miteinander wuchsen, und folglich war die Übersättigung grösser. Wegen der Konstanz aller anderen Faktoren war die Keimzahl umgekehrt proportional der Übersättigung, diese also messbar.

Bei kleinen Übersättigungen, also langsamem Krystallwachstum konnten die Wachstumsflächen alles sich kondensierende Jod in ihr eigenes Gitter einbauen, es resultieren einfach gebaute Krystalle. Bei grösseren Übersättigungen „verarbeiteten“ die Flächen nicht mehr alle Molekeln und die Folge war bei Beibehaltung des Einkrystall-Charakters ein verstärktes Kantenwachstum, treppenartig gestufte Flächen und Lochbildung. Erst bei weiterer Steigerung der Übersättigung bildeten sich auf den Flächen spontan neue (orientierte) Keime, so dass ein Wachstumsaggregat entstand, in unserem Falle „Bikrystalle“ und „längliche Aggregate“.

Parallel mit der Übersättigung ging also das Bestreben aggregativ und nicht einfach zu krystallisieren: Auf einer trockenen Oberfläche bildeten sich am wenigsten Keime, daher bei grosser Übersättigung bald neue Keimbildung und Wachstumsaggregate. Etwas feuchte Glasflächen waren gute Keimbildner und es entwickelten sich viele kleine taflige Krystalle, die oft schon Kantenwachstum zeigten. Bei feuchtem Glas und besonders beim Taubeschlag nahm die primäre Keimzahl wieder ab, die Formen wurden aggregativer.

Als neuer Faktor kam ferner eine spezifische Wirkung der Wasserhaut auf das Jod hinzu, in dem beide miteinander reagieren gemäss



welche gekoppelte Reaktion auch neue Keime bildete, während bei Kondensation an trockenen Flächen nur „physikalische“ Keimbildung stattfand. Tatsächlich konnte man bei den auf Tau gebildeten Jodkrystallen die Jodsäure analytisch (durch Reduktion zu J₂ und Stärkefärbung) nachweisen.

2. Anisotrope Oberflächen: Eine gute Krystall-Spaltfläche bietet dem Joddampf wenig Keimbildungsmöglichkeiten, was grosse Übersättigungen bewirkt; ferner lassen sich besondere Effekte durch die Gitterkräfte der Unterlage vermuten. Wir untersuchten:

Glatte Oberflächen, Steinsalz, Glimmer, Gips;

Oberfläche mit Spaltrissen, Anhydrit, Fluorit, Calcit.

Bei der ersten Gruppe bildeten sich sehr wenig Keime, und dieselben wuchsen zu sehr komplizierten und grossen Wachstumsaggregaten aus. Auf besonders guten Spaltflächen von Gips bildeten sich extrem wenig Keime, und die Jodkrystalle (Aggregate aus zueinander senkrecht gestellten Tafeln) wurden bis 1 mm gross; auf Glimmer (vgl. Fig. 9) entstanden dagegen grosse dendritische Wachstumsaggregate.

Spaltflächen mit Rissen (zweite Gruppe) erleichterten die Krystallisation des Jods und die Keimzahl näherte sich den Werten für trockenes Glas. Daher wurden die Individuen kleiner als die oben genannten und waren einfacher gebaut. Ausserdem bewirkte beim Anhydrit (Fig. 10) die in einer Richtung ausgeprägte Spaltbarkeit (100) ein Ausrichten der Jodkrystalle, indem sich diese immer mit ihrer Längsaxe senkrecht zu (100) stellten. Die Ursache war offenbar die, dass sich die Keime immer gleich zur Unterlage orientierten.

Die Abhängigkeit des Aggregationstypus von der Übersättigung, die wir bei der Abscheidung auf Glasflächen beobachteten, sehen wir auch bei den anisotropen Unterlagen, und dazu kommen noch eventuelle spezifische Wirkungen des Gitters des Krystalles.

3. Metallbleche: Wiederum neue Verhältnisse brachten Metallbleche als Kondensationsflächen. Diese konnten leicht getrocknet werden, aber Kratzer und Korngrenzen wirkten als Keimbildner. Ausserdem konnte eine Bildung von Metalljodiden erfolgen und dies ähnlich wie bei der Wasserhaut in die Krystallisation eingreifen.

Auf Platinblech, wo als Keimstellen höchstens die Kratzer und Korngrenzen wirkten (beide wahrscheinlich nur in geringem Umfange) und die Bildung von Platinjodiden ausgeschlossen war, wuchsen dendritische Aggregate von strahligem Typus, die wir auch schon beim Glimmer bemerkten.

Bei Bleiblech wirkten, vielleicht wegen Anätzung, besonders die Korngrenzen als gute Keimstellen; infolge dessen bildeten sich auch viele kleine Kryställchen von einfacherer Form.

V. Die Struktur des „Zinkstaubes“.

A) Die bis jetzt bekannte Struktur des Zinkstaubes.

Bei der, der Reduktion der Zinkerze mit Kohle nachfolgenden Destillation kondensiert sich ein Teil des Zinkdampfes bereits im Raume und nicht erst an den Muffelwänden. Die hierbei herrschenden Bedingungen, „Raumkondensation und hohe Übersättigungen“,

begünstigen in hohem Masse die Bildung von Aerosolen, und so fallen bei der Zinkverhüttung 4—10 % als Zinkstaub an.

Das neue Handbuch von *Gmelin*¹⁾ befasst sich mit dem Zinkstaub hauptsächlich wegen der praktischen Anwendungsfähigkeit als Reduktions- und Verzinkungsmittel. Hinsichtlich seiner Natur wird festgestellt, dass er aus erstarrten Tröpfchen besteht, die von einer Haut aus Oxyd und Carbonat umgeben sind, welche beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Zusammenschmelzen der einzelnen Körnchen verhindert, (vgl. Fig. 11, Tafel II). Als Verunreinigungen, die aber auf die morphologische Beschaffenheit ohne wesentlichen Einfluss sind, werden neben dem schon erwähnten Oxyd und Carbonat, Cadmium, Blei, Eisen und Zinknitrid genannt. Die mittlere Teilchengröße beträgt nach *Murray*²⁾ 0,0288 mm. Beim Aufbewahren an feuchter Luft ist der Zinkstaub unbeständig und entwickelt Wärme.

Eingehender befasst sich mit seiner Struktur anscheinend nur eine Arbeit von *A. Sang*³⁾ in der etwa folgende Vorstellung von der Struktur des Zinkstaubes entwickelt wird:

Zinkstaub bildet sich aus dem Zinkdampf durch so rasche Abkühlung, dass der flüssige Zustand praktisch übersprungen wird. Das rasche Erstarren kommt dem Zustandekommen einer richtig krystallinen Ordnung zuvor und führt zu einem energiereicheren „Zwangszustand“ (strained condition). Infolge des oxydierenden Gasmediums (CO₂) umgeben sich die Teilchen rasch mit einer Oxydhaut, welche eine harte Kruste bildet. Dadurch und durch die verschiedene Erstarrungsgeschwindigkeit an der Oberfläche und innerhalb der Teilchen entstehen Spannungen, die für den Zwangszustand verantwortlich sind. Ausserdem erstarrt das Zink unter der Oxydecke mit Volumverminderung, wobei Hohlräume (Lunker) entstehen. *Sang* stützt seine Behauptungen hauptsächlich auf das thermische Verhalten des Zinkstaubes. Er bemerkte, wie beim gleichmässigen Erhitzen die Temperatur stetig (steadily) bis auf 390° stieg und ein Maximum der Temperaturzunahme bei 420° erreichte. Dann wurde die Temperaturzunahme wieder geringer und bei 470° normal. Den umgekehrten Effekt beobachtete er zwischen 450° und 260°.

Leider sind der *Sang*'schen Arbeit keine Erhitzungskurven beigegeben und die Angaben überhaupt etwas unklar, so dass es nicht leicht fällt, die beschriebenen Erscheinungen richtig zu beurteilen.

Sang folgerte aus ihnen, dass der Zinkstaub in der Nähe des Schmelzpunktes Wärme abgibt, folglich eine exotherme Reaktion eintrete, und zwar nimmt er dafür das „Aufhören des Zwangszustandes“ an; beim Abkühlen soll sich dieser unter Energieaufnahme wieder herstellen, denn eine Zinkstaubprobe zeigt bei Wiederholung des Erhitzens das gleiche Verhalten.

1) 8. Aufl. **32**, 96.

2) Eng. Min. J. **93**, 946 (1912).

3) Tr. Electrochem. Soc. **20**, 259 (1911).

Setzt man voraus, dass die Beobachtungen zutreffen, so könnten sie auf instabile feste Zwischenstufen bei der Dampfkondensation hindeuten und eine ähnliche Bedeutung gewinnen, wie es für die Versuche von *Kurbatow* über die JodsUBLIMATION besprochen wurde.

Wir versuchten daher, vorerst die Struktur des Zinkstaubes noch genauer festzulegen und mit der Hypothese von *Sang* über den Bildungsvorgang in Beziehung zu bringen.

B) Wiederholung der *Sang*'schen Experimente.

Thermische Analyse: In einem dafür gebräuchlichen Apparat, — der Zinkstaub befand sich in einem schwer schmelzbaren Reagensglas, das durch einen elektrischen Tiegelofen geheizt wurde, und Temperaturmessung mittels eines Thermoelementes, — führten wir eine Reihe thermischer Analysen mit Handelszinkstaub durch. Stets beobachteten wir die gleiche Kurvenform, in dem sich bei 380° der Temperaturanstieg verlangsamte und bei 410° wieder den ursprünglichen Wert annahm. Eine solche Kurve ist in der Metallographie der Normaltyp, die Verkleinerung der Temperaturzunahme würde man als Schmelzen einer Legierung (nicht einer reinen Phase, da das horizontale Kurvenstück fehlte) deuten, sofern die Änderung des Anstiegs zwischen 380° und 410° nicht einfach nur durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Zinkstaubes vorgetäuscht ist, infolgedessen das Thermoelement dem wirklichen Temperaturgang nachhinkt. Die Unstetigkeit in der Abkühlungskurve lässt dies als möglich erscheinen. Es sei noch bemerkt, dass die Wiederholung des Erhitzens mit der gleichen Probe den gleichen Verlauf nahm.

Jedenfalls fanden wir im Gegensatz zu *Sang* bei unseren Versuchen kein Anzeichen, dass beim Schmelzen des Zinkstaubs Wärme frei wurde; von einem „Zwangszustand“, dessen Zerstörung den Schmelzvorgang exotherm machen soll, und von einer Wiederherstellung desselben bei der Abkühlung konnten wir nichts bemerken. Dieser negative Befund widerlegt die *Sang*'schen Angaben nicht, kann sie aber auch nicht unterstützen.

Röntgenographische Analyse: Wenn *Sang* von einer „noch nicht richtigen Ordnung der Moleküle“ sprach, so sollte sich das in einem *Debye-Scherrer*-Diagramm zeigen, entweder durch Linienverbreiterung oder andere Abstände. Wir fanden aber bei Röntgenaufnahmen von Zinkstaub und Zinkfeilicht keine solchen Differenzen, was ebenfalls keine weiteren Anhaltspunkte für den „Zwangszustand“ ergibt.

Metallographische Analyse: Im weiteren erwähnt *Sang*, dass eine harte Kruste von Zinkoxyd die Zinkteilchen schalig umgibt, und das Zink im Innern infolge der Volumverminderung beim Erstarren Lunker bildet. Diese Hypothese prüften wir direkt durch eine metallographische Untersuchung im Anschliff. Wir gossen ein

Gemenge von Zinkstaub mit Schellak in eine zylindrische Form, schliffen diese an und polierten die Oberfläche. Auf Fig. 12 erkennt man deutlich, wie die einzelnen Körner dunkle Stellen zeigen, die entweder Oxydeinschlüsse, aber auch Hohlräume sein können. Bei Aetzversuchen mit verdünnter (n.) Salzsäure, die Zinkoxyd rascher als Zink angreift, fielen die Kugeln sofort aus dem Schellak heraus, eine Oxydhaut, die von der Säure gelöst wurde, hüllte sie also ein. Wir ätzten dann mit 0,01-n. Jodlösung, die das Metall rascher löst als das Oxyd, und eine deutliche Struktur aus regelmässig angeordneten Aetzfiguren wurde auf den Zinkkugeln, die sich damit sicher als Einkristalle erwiesen, sichtbar. Ferner sieht man im Innern der Zinkkörper dunkle Stellen, die wir als Oxydeinschlüsse deuten. Damit stellen wir uns in Gegensatz zu der herrschenden Ansicht und auch zu *Sang*, die behaupten, nur die oberste Kruste bestehe aus Oxyd und im Innern seien Hohlräume. Wäre das richtig, so müsste man auf den Schliffbildern um den Zinkkörper eine Haut von Oxyd erkennen, die beispielsweise auf Fig. 12 eine 1 mm dicke Schicht ergäbe (bei einem Oxydgehalt von 18 % dieser Probe). Da auf keinem der Bilder so etwas zu erkennen ist, nehmen wir an, das Oxyd bilde aussen nur eine ganz dünne Haut, zur Hauptsache verteile es sich im Innern und somit stellen die kugeligen Strukturelemente des Zinkstaubs „Mischkörper“ dar.

C) Die Zinkstaub-Bildung.

Nach diesen Versuchen erscheint die Zinkstaubbildung als gleichzeitiges Zusammenwirken mehrerer Faktoren, und sie scheint nicht wie nach *Sang* aus einer zeitlich aufeinander folgenden Reihe von Teilreaktionen (Krystallisation zum „Zwangszustand“, Oxydation, vollständige Erstarrung) zu bestehen.

Bei der Kondensation, die mit grosser Übersättigung im Raum vor sich geht, entstehen kleine Tröpfchen, die während ihrer Vergrösserung (durch Kondensation von Zinkdampf) vom Gasmedium her stark oxydiert werden, was zur Entstehung von Zink-Oxyd-Einschlüssen führt. In den kälteren Teilen des Ofens wachsen die Teilchen nicht mehr weiter, werden aber noch oberflächlich oxydiert. Die Oxydhaut hat, obschon sie nur dünn ist, eine ausgeprägte Schutzwirkung und verhindert das Zusammenfliessen der Teilchen. (Vergleiche schmutzige Quecksilbertröpfchen.) Eine harte Kruste kann sich nicht bilden und so erstarrt bei tieferen Temperaturen das Zink darunter ohne Hohlraumbildung. Da das Zink als Metall ein starkes Bestreben hat, in seinem stabilen Gitter zu krystallisieren, bildet sich auch kein amorpher oder unterkühlter Zustand aus. Damit ist die Bildung der Zinkstaubteilchen abgeschlossen und ihre Gesamtheit, der Zinkstaub, bildet einen diskret-dispersen Körper, weil dessen Einzelteilchen nicht weiter miteinander verkittet sind.

VI. Formen des Zinks und des Cadmiums bei Ortskondensation.

(Sublimationsbeschläge)

A) Erläuterungen zur Untersuchungsmethode.

Polymorphie des Zinks: Wie schon oben angedeutet, konnte sich hinter dem „Zwangszustand“ vielleicht eine instabile Modifikation oder nur eine besondere Bildungsform verbergen.

Nachdem man früher beim Zink bis zu drei Modifikationen angenommen hatte, ist nach den neuesten Untersuchungen¹⁾ mit grosser Sicherheit eine Polymorphie auszuschliessen und Anzeichen für die Existenz einer solchen sind auf Krystall-Wachstumserscheinungen zurückzuführen²⁾.

Wie wir die Bildungsformen des Jods durch die Analyse der bei einer Ortskondensation auftretenden Formmannigfaltigkeit untersuchten, wandten wir hier die gleiche Methode an, angepasst den anderen physikalisch-chemischen Bedingungen.

Die starke chemische und krystallographische Ähnlichkeit des Cadmiums mit dem Zink führte uns dazu, im gleichen Apparat und unter den ähnlichen Bedingungen auch die Formen des Cadmiums zu untersuchen, die im wesentlichen die gleichen sind.

Die Apparatur: Zu einem ähnlichen Zweck bauten vor einiger Zeit *V. Kohlschütter* und *C. Ehlers*³⁾ einen Apparat zur Darstellung von Metall-Sublimationsbeschlägen, dessen Prinzipien wir hier verwenden konnten.

In einem Supremaxglasrohr befand sich das Metall (in einem Porzellanschiffchen), und daneben ein schmaler Objektträger. Ein elektrischer Röhrenofen erwärmte das Schiffchen. In das Glasrohr konnten bei variablem Druck verschiedene Gase eingeleitet werden und die Destillation war bei ruhendem Gase oder in einem schwachem Gasstrom möglich. Vom Schiffchen aus verdampfte das Metall langsam und diffundierte zum Objektträger, wo es sich bei Temperaturen zwischen 580° und 50° kondensierte. Auf diese Weise bildeten sich Metallkrystalle unter Ortskondensation, und als

konstante Parameter kamen in Betracht:

Temperatur des Schiffchens, 670° bei Zink und 500° bei Cadmium;

Temperaturgefälle längs des Objektträgers;

Art der Kondensationsfläche (gewöhnliches Glas).

Variable Parameter: Wie beim Jod veränderten wir jeweils die Übersättigung, aber diesmal bei konstanter Keimzahl durch

¹⁾ *G. J. Petrenko*, *Z. anorg. Ch.* **162**, 251 (1927); *F. Simon* und *E. Vohsen*, *Z. physikal. Ch.* **133**, 165 (1928); *E. A. Owen*, *L. Pickup*, *J. O. Roberts*, *Z. Kryst.* **91**, 70 (1935); *Strukturbericht I*, **41**, 750; **II**, 164, 169; **III**, 185, 196; *C. Neubauer*, „Die Allotropie der Elemente“, Stuttgart 1936, S. 52; *Gmelin*, *Handbuch*, 8. Aufl. **32**, 13.

²⁾ *F. Simon* und *E. Vohsen*, l. c.

³⁾ *Z. El. Ch.* **18**, 373 (1912).

Änderung der Metaldampf-Konzentration an der Krystallisationsstelle.

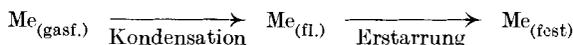
	Jod	Metall
Verdampfungsgeschwindigkeit . .	konstant	variabel
Keimzahl	variabel	konstant

Die Nachlieferungsgeschwindigkeit an Metaldampf war direkt nicht messbar, aber sie hing von anderen Faktoren, die als variable Parameter der Apparatur bestimmt werden konnten, ab, nämlich von Gasart, -Druck und -Geschwindigkeit.

Charakterisierung der Formen: Infolge der grossen chemischen Ähnlichkeit des Zinks mit dem Cadmium können beide Metalle miteinander besprochen werden, und es zeigte sich wiederum wie beim Jod, dass bei den Sublimationen mit Veränderung der oben genannten Bedingungen bestimmte Formtypen erhalten wurden. Da längs der Kondensationsfläche ein Temperaturgefälle herrschte, verteilten sich bei jedem Versuch die Formen zugleich nach der Verdichtungs-Temperatur und der Metallbeschlag gliederte sich in folgende „Zonen“:

- Kugelzone auf der heisseren Seite bis 419° (Zn) und 321° (Cd)
- Grenzzone bei Temperaturen um den Metallschmelzpunkt.
- Nadelzone } auf der kälteren Seite unterhalb des Schmelzpunktes.
- Schichtzone }

Kugelzone: Infolge der hohen Temperatur bildeten sich die Krystalle auf dem Umweg über den flüssigen Zustand gemäss



und zwar in Form regelmässiger, voneinander völlig getrennter kugeligter Einkrystalle. Beim Zink (vgl. Fig. 13) war eine Krystallfläche in Form einer Facette ausgebildet (wahrscheinlich Basis), beim Cadmium traten auch Prismen- und Pyramidenflächen auf. Die gleichen Formen hat schon *Ehlers* (l. c.) in seinem Apparat erhalten und beschrieben.

Grenzzone: Hier zeigten sich am meisten Veränderungen, manchmal fehlte die Zone, manchmal verband ein „Wall“, bestehend aus krystallinen Klumpen die Kugel- mit der Nadelzone. Die Klumpen bauten sich aus vielen Krystalliten mit ausgebildeten Flächen auf, und das Ganze sah einem Schildkrötenrücken ähnlich. Häufig sah man auch sehr schöne Schichtstrukturen (Fig. 14), die das Wachstum direkt aus dem Dampf verrieten. Ähnliche Schichtkrystalle hat *Straumanis*¹⁾ durch langsame Zinksublimation im Hochvakuum bei möglicher Abwesenheit aller Fremdstoffe erhalten. Unsere, in un-

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **13**, 316 (1931); **19**, 63 (1932).

gereinigtem Kohlendioxyd vorgenommenen Versuche zeigen, wie derartige Krystalle gegen Verunreinigungen gar nicht so empfindlich waren.

Als Mittelding zwischen diesen zwei Extremfällen, Fehlen der Grenzzone und „Wall“, sahen wir oft einen neuen Typus von Individuen, die als „Isometrische Krystalle“ bezeichnet werden mögen (vgl. Fig. 15). Sie bestanden aus hexagonalen Plättchen als Kombination von Basis- mit Prismenflächen. (001) reflektierte das Licht sehr gut, und die (110)-Flächen waren parallel zur Basis quergestreift, so dass der ganze Krystall aus Schichten aufgebaut schien.

Nadelzone: Die direkte Dampfkondensation führte zu langprismatischen, nadelartigen Krystallen (Fig. 16), wenn man im Gebiet der hohen Übersättigungen blieb. Die Nadeln erreichten je nach den Verhältnissen verschiedene Längen, meist waren sie kurz und miteinander verfilzt, manchmal lang und spiessig ausgebildet.

Schichtzone: Krystallit reihte sich an Krystallit zu einer polykrystallinen Schicht, genau wie bei einem elektrolytischen Metallüberzug. Mikroskopisch konnten Korngrenzen gesehen werden, und je nach der Gasart erschien die Schicht mehr oder weniger glänzend und hatte eine verschiedene Dispersität.

Ergebnisse: Bei den Bedingungen:

Sublimation in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd bei

Drucken von 10 mm, 100 mm, 710 mm ruhend und als schwach strömend gemachten Versuchen fanden wir folgende allgemeine Prinzipien:

1. Nach *V. Kohlschütter* und *C. Ehlers* (l. c.) hängt die Teilchengrösse eines Kondensates wesentlich von der Gasart und Druck des Mediums ab. Je grösser die Gasmolekeln (Molekulargewicht) und je zahlreicher (Gasdruck) sie sind, umso mehr hindern sie die Teilchenvergrösserung und erzeugen grössere Dispersität des Niederschlages. Diese Beobachtung konnten wir vollauf bestätigen.

2. Die variablen Parameter konnten an drei, voneinander räumlich getrennten Stellen die Form beeinflussen, und zwar an der Verdampfungsstelle, an der Kondensationsstelle und im Raum dazwischen, der „Flugbahn“.

Die Gasart wirkte so, dass sie, je grösser ihre Molekeln, diese die Metallatome umso mehr an der Verdampfung und an der Kondensation hinderten. Ebenso hielten schwerere Gasmolekeln die Metallatome länger in Schwebelage (*Stokes-Fallgesetz*), trugen sie also weiter vom Verdampfungsort hinweg.

Der Gasdruck verstärkte die Wirkung der Gasart.

Die Gasgeschwindigkeit beschleunigte die Verdampfung, weil dann der Metaldampf rascher weggeführt wurde.

3. In Bezug auf die Krystallisationsbedingungen kombinierten sich diese Faktoren, indem sie

1. die Übersättigung bestimmten und
2. die Krystallisation mehr oder minder hinderten und so das Aussehen der einzelnen Zonen veränderten.

4. Die Formen der Kugelzone entstanden, wie oben bereits gesagt, auf dem Umweg über den flüssigen Zustand, sie gehörten streng genommen nicht in die „Krystallisation aus der Gasphase“, und reine Effekte durch das Gasmedium waren nicht zu erwarten, was sich auch bestätigte.

5. In der Übergangszone fanden sich die mannigfaltigsten Formen, bei kleinen Übersättigungen krystallisierten die Metalle in einfach gebauten, „isometrischen“ Krystallen. Bei grösseren Übersättigungen bildete das Zink einen „Grenzwall“ aus krystallinen Klumpen, oft mit sehr schönen Schichtstrukturen. Das Cadmium dagegen zeigte keine Neigung zur Bildung eines Walles, offenbar war die Konzentration an Metaldampf zu gering, denn „isometrische“ Krystalle bildeten sich häufig.

6. Direkt aus dem Dampf krystallisierten die Metalle in Nadeln, aber nur, wenn das Medium nicht stark kondensationshemmend war, also bei niedrigen Drucken und leichten Gasen. Bei schweren Gasen und hohen Drucken bildeten sich infolgedessen nur kurze Nadelchen. Schliesslich, bei starker Kondensationshemmung und zugleich grosser Übersättigung (hervorgerufen durch ein schweres strömendes Gas) gingen die Nadelchen in eine krystalline Schicht über, deren Dispersität ebenfalls vom Füllgas abhing. So bildeten sie in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre einen vollkommenen Spiegel ohne mikroskopisch auflösbare Struktur.

7. Andeutungen zu einer näheren Beziehung zum *Sang'schen* „Zwangszustand“ fanden wir keine, ebenso nichts, was bei Zink oder Cadmium auf eine Polymorphie schliessen liess.

Leider starb Herr Prof. Dr. V. *Kohlschütter* vor der Veröffentlichung dieser Arbeit. Für seine grosse, allzeit tätige Hilfe und stetige Förderung bin ich ihm zu sehr grossem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. H. W. *Kohlschütter* danke ich herzlich für die freundliche Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes, Herrn Prof. *Huttenlocher* für die Überlassung von Mineralien und Herrn Dr. K. *Huber* für manche wertvollen praktischen Winke.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
anorganische Abteilung, 9. März 1939.
