

Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper.

1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung.

Von
W. Ostwald.

(Mit 6 Figuren im Text.)

In Veranlassung der Abfassung einiger Kapitel meines Lehrbuches der allgemeinen Chemie habe ich mehrere bereits bekannte Versuche bezüglich der Bildung fester Körper aus Lösungen und Schmelzen, sowie ihrer polymorphen Umwandlungen wiederholt, um die Erscheinungen aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Dabei ergab sich alsbald eine Anzahl von Fragen und Problemen, deren Verfolgung mich in eine ziemlich verzweigte experimentelle Untersuchung führte. Von den Ergebnissen dieser Arbeiten, die ich aus naheliegenden Gründen nur langsam fördern kann, beabsichtige ich fortlaufend das mitzuteilen, was sich in einiger Abrundung darstellen lässt, wenn es auch in der Natur solcher Arbeiten liegt, dass sie schliesslich immer mehr ungelöste, als gelöste Probleme ergeben. Doch scheint mir die Veröffentlichung gegenwärtig nicht ohne Nutzen zu sein, nachdem durch den grossen Erfolg, den einige Richtungen der allgemeinen Chemie in den letzten Jahren erlangt haben, die Arbeit in diesem Gebiete einer gewissen Einseitigkeit zu verfallen droht.

1. Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass die Erstarrung einer überkalteten Flüssigkeit, die unter gegebenen Umständen freiwillig nicht erfolgt, völlig sicher durch eine Spur des fraglichen Stoffes im festen Zustande (oder eines in strengem Sinne isomorphen Körpers) hervorgebracht wird. Doch ist es mir nicht bekannt, ob ein Versuch vorliegt, die Menge des festen Körpers zu bestimmen, die mindestens vorhanden sein muss, damit der Versuch gelingt. Dass sie sehr gering sein kann, ist namentlich durch die zahlreichen Untersuchungen an übersättigter Glaubersalzlösung zu Tage getreten, wo die zufällig im Staube vorhandenen Teilchen dieses Salzes bereits fast immer hinreichen, um die Ausscheidung des festen Salzes eintreten zu lassen.

Doch ist offenbar das Arbeiten gerade mit diesem Stoffe am wenigsten geeignet, ein klares Bild der Verhältnisse zu geben, da er wegen seiner grossen Verbreitung nur sehr schwer aus den Versuchsmaterialien ferngehalten werden kann, und man daher niemals sicher ist, ob man es mit der zum Versuch genommenen oder einer zufällig dazugelangten Stoffmenge zu thun hat.

2. Viel geeigneter sind solche Stoffe, die erstens keine weite Verbreitung in der Natur haben, zweitens Eigenschaften, wie Flüchtigkeit, Zerfliesslichkeit oder dergleichen besitzen, durch welche zufällige Stäubchen unter vorhandenen oder leicht herzustellenden Bedingungen nur eine begrenzte Lebensdauer als feste Körper haben. Die Zahl solcher Stoffe ist recht gross, insbesondere liefert uns die organische Chemie eine fast unbegrenzte Auswahl geeigneter Versuchsobjekte. Sucht man unter den möglichst indifferenten, wenig flüchtigen organischen Stoffen, deren Schmelzpunkt nicht über 40° oder 50° liegt, so kann man fast sicher sein, alsbald ein geeignetes Objekt zu finden, das sich, was das erste Erfordernis ist, auf Zimmertemperatur überkalten lässt, ohne in noch so langer Zeit freiwillig zu erstarren.

Ein sehr brauchbares Material ist das jetzt zu mässigem Preise in grosser Reinheit für medizinische Zwecke in den Handel gebrachte Salol, der Salicylsäure-Phenylester. Der Stoff schmilzt bei 39.5°, und eine geschmolzene Probe bleibt unbegrenzt lange flüssig, wenn sie gegen den Zutritt von Stäubchen des festen Stoffes geschützt ist, was gar keine Schwierigkeit macht. Andere Stoffe können beliebig mit dem überkalteten Salol in Berührung gebracht werden, ohne dass Erstarrung eintritt; ebensowenig wirkt heftige Bewegung oder das Reiben mit scharfkantigen Gegenständen, das man so oft als Mittel gegen Überkaltung angegeben findet. Auf meinem Schreibtische finden sich mehrere mit flüssigem Salol gefüllte, einerseits offene Röhren, die seit vier Wochen ohne jede Vorsicht gehandhabt werden, ohne dass ihr flüssiger Inhalt erstarrt wäre. Ebenso halten sich offen auf einer Glasplatte liegende Tropfen unbegrenzt in einem Zimmer, in dem nicht mit Salol gearbeitet wird. Auf dem Arbeitstische meines Laboratoriums, der seit zwei Monaten zu mannigfältigen Arbeiten mit diesem Stoff gedient hat, sind offene Tropfen nicht so haltbar; dort erstarren gewöhnlich einige nach kurzer Zeit. Indessen habe ich doch, ohne besondere Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen, nach vier bis sechs Tagen einzelne Tropfen noch flüssig gefunden. Dass sie nicht durch irgendwelche Veränderungen zu erstarren unfähig geworden waren, konnte leicht durch Einsäen eines festen Krystals erwiesen werden.

3. Ahnlich wie dieser Stoff verhält sich Thymol, auf dessen Fähigkeit, starke Überkaltungen auszuhalten, mich mein Kollege F. Stohmann aufmerksam machte. Indessen zieht das flüssige Thymol merklich Wasser an und verliert mit der Zeit an Erstarrungsfähigkeit, wobei die auf Glas gesetzten Tropfen auseinanderfliessen.

4. Ganz anders ist das Verhalten des gewöhnlichen Kalialauns in übersättigter Lösung. In einem Raume, in welchem seit längerer Zeit nicht mit Alaun gearbeitet worden ist, verhalten sich die meisten Gegenstände indifferent gegen eine übersättigte Alaunlösung, und man kann einen Tropfen einer solchen, den man zweckmässig unter einem schwach (20 bis 40 mal) vergrössernden Mikroskop beobachtet, mit einem Glastabe, einem Haare, einem Holzstäbchen und dergl. berühren, oder in die Flüssigkeit irgend ein Pulver eintragen, ohne dass die Ausscheidung der schöngeformten oktaëdrischen Krystalle dieses Salzes erfolgt. Dies ändert sich aber schnell, sobald in dem Raume etwas mit dem Salze gearbeitet und dadurch der Staub alaunhaltig gemacht worden ist. Es wird dann bald unmöglich, auf dem Objektträger einen übersättigten Tropfen zu haben, der nicht alsbald an einzelnen Stellen auszukrystallisieren beginnt. Die im Laboratorium vorhandenen Gegenstände rufen fast alle sofort Krystallisation im Tropfen hervor. Eine Reibschale von Achat, in der Alaun gerieben worden war, erteilte nach dem Ausspülen mit Wasser und dem Abtrocknen mit einem Handtuche allen Stoffen, die darin verrieben wurden, die Eigenschaft, in der übersättigten Lösung massenhafte Oktaëder hervorzurufen, und verlor sie erst nach sehr energetischer Reinigung durch Reiben unter einem Wasserstrahl.

5. Zeigen diese Beobachtungen bereits, dass überaus kleine Mengen fester Substanz genügen, um die fragliche Reaktion hervorzurufen, so wird dieser Eindruck noch durch folgende Versuche verstärkt.

Ein Menschenhaar ist ohne Einwirkung auf überkaltetes Salol. Streicht man mit dem Haar über einen festen Krystall des Stoffes und bringt es dann in das flüssige Salol, so ruft es sofort Erstarrung hervor. Man braucht zu diesem Zwecke nicht etwa einen besonderen Druck anzuwenden; ein leises Überstreichen, wobei das Haar nur wenig gekrümmmt wird, genügt in den meisten Fällen. Ist man sehr vorsichtig, so gelingt es auch zuweilen, das Haar keimfrei abzuheben, so dass es nicht auf die Flüssigkeit wirkt; doch trifft dies vielleicht nur einmal unter zehnen zu.

6. Da ein Haar eine unebene Oberfläche hat, die wie eine Feile auf den weichen Salolkristall wirken mag, so ersetzte ich es durch ein möglichst fein gezogenes Glashaar. Auch hier trat die Wirkung mit

grosser Regelmässigkeit ein. Wurde das Haar nach der Berührungen mit dem Krystall zwischen den Fingern abgestrichen, so verlor es auch nach zwanzigmaligem Durchziehen seine Wirkung nicht. Zwischen zwei Blättern von weichem Kautschuk konnte indessen das Salol ziemlich leicht abgewischt werden. Hat man ein abgebrochenes Haar genommen, so bleibt leicht an der Basis etwas haften, was Krystallisation hervorruft; man kann dies vermeiden, wenn man ein ausgezogenes Haar nimmt.

7. Ein Glashaar wurde durch Berührungen wirksam gemacht und dann in feinem Quarzpulver abgespült. Es blieb wirksam, und auch das Quarzpulver hatte einen Teil der Wirksamkeit angenommen, indem einige Proben, aber nicht alle, Erstarrung hervorriefen.

8. Ein Glasstreifen von 3 mm Breite wurde durch Ausbreiten von geschmolzenem Salol und Erstarrenlassen desselben mit einer festhaften Schicht überzogen, deren Oberfläche durch kräftiges Abreiben von allen losen Teilchen befreit wurde. Nahm ich mit diesem Glasstreifen etwas von einem zarten Pulver auf (ich benutzte feines Quarzmehl) und schüttete dieses Pulver ohne weitere Reibung in den überkalteten Tropfen, so begann alsbald die Krystallisation.

In keinem Falle wurde versäumt, durch einen blinden Parallelversuch die Unwirksamkeit der benutzten Materialien und Gegenstände zu prüfen. Eine völlig sichere Methode des „Sterilisierens“ ist eine Erwärmung über 40°. Über einen entsprechenden anschaulichen Versuch wird etwas später berichtet werden.

9. Die aktiv gemachten Stoffe behalten ihre Wirksamkeit nicht dauernd. Ein Glashaar, das mehrfach über festes Salol geführt worden war und deshalb in seiner ganzen Länge überall Wirksamkeit zeigte, verlor sie an vielen Stellen bereits nach fünf Minuten langem Verweilen an der Luft. Eine Anzahl solcher präparierter Haare wurde in einen leeren Exsikkator (um den Zutritt von Staub zu vermeiden) gebracht; nach drei Stunden konnten sie ihrer ganzen Länge nach durch Tropfen von flüssigem Salol gezogen werden, ohne irgendwelche Wirkungen auf dieses zu äussern. Zehn oder fünfzehn Minuten nach dem Bestreichen findet man beim Durchziehen durch den flüssigen Tropfen nur einzelne Stellen wirksam. Bei einiger Geschicklichkeit gelingt es, die Krystallisation des ganzen Tropfens zu vermeiden, wenn auch sich Knoten von erstarrtem Salol am Glashaare bilden; man muss zu diesem Zwecke nur verhindern, dass die Krystalle am Glasfaden mit der Glasplatte, auf welcher der Tropfen liegt, in unmittelbare Berührung kommen. Dann kann man an den knopfartigen Verdickungen, die sich auf dem Faden

ausbilden, die Zahl der Stellen zählen, an welchen noch Wirksamkeit im Augenblicke des Versuches vorhanden war.

Wiederholt man den Versuch mit Salzen, wie Alaun oder Borax, so gelingt er nicht; die mit solchen Stoffen behandelten Glashaare behalten ihre Wirkung dauernd bei.

10. Die Technik dieser Versuche ist sehr einfach. Man schmilzt das Salol in einem kleinen Erlenmeyer, saugt es in ein ausgezogenes Glasrohr, das als Pipette dient, auf und setzt damit auf eine kleine Glasplatte, wie sie als Träger für mikroskopische Objekte benutzt werden, 20—30 nebeneinanderliegende Tropfen. Diese sind in wenigen Augenblicken abgekühlt und für die Versuche fertig. Gewöhnlich erstarrt der eine oder andere Tropfen „freiwillig“, d. h. durch ein hineinfallendes Stäubchen festen Salols, die meisten bleiben tagelang flüssig.

Salzlösungen werden am besten in einem Körbchen mit seitlichem schrägem Stutzen aufbewahrt, nachdem man durch einiges Probieren die geeignete Konzentration aufgesucht hat, bei der einerseits die Lösung nicht allzu leicht auskrystallisiert, andererseits genügend übersättigt ist, um eine schnelle und deutliche Reaktion zu geben. Auch die Salzlösungen werden in Gestalt von Tropfen auf Objektträger gebracht. Da sich aber solche viel weniger lange halten, schon der Verdunstung wegen, so setzt man nur wenige Tropfen auf. Deshalb ist es bequem, die übersättigte Salzlösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Vorrat aufzubewahren zu können. In den erwähnten Körbchen mit schrägem Seitenstutzen, durch den das Hineinfallen von Staub verhindert wird, gelingt dies leicht, wenn man die Vorsicht beobachtet, die zum Herausnehmen dienenden Pipetten immer in reinem Wasser aufzubewahren und nur nass in die Lösung zu bringen. Etwa darauffallende Salzstäubchen werden dann durch Auflösung unwirksam. Beim Aufsetzen der Tropfen auf den Träger muss man vermeiden, die Spitze der Pipette mit der Platte in Berührung zu bringen. Solange kein aktiver Staub vorhanden ist, ist dies allerdings gleichgültig; kommt aber ein Krystallchen vor, so verursacht dessen Berührung und Verschiebung durch die Pipettenspitze alsbald die Entstehung unzähliger weiterer Krystalle, und es wird unmöglich, krystallfreie Tropfen zu erhalten. Dann muss die Pipette wieder in Wasser abgewaschen werden, oder besser, man nimmt eine andere, die inzwischen im Wasser gestanden hat. Die Stutzen der Kolben werden durch ein übergeschobenes Glöckchen locker verschlossen.

Die Glasplatten können durch Anhauchen, wobei die vorhandenen Salzstäubchen in Lösung gehen, ziemlich vollkommen „sterilisiert“ werden.

11. Beim Salol lässt sich die Erstarrung durch das Milchweisswerden des vorher glasklaren Tropfens überaus leicht beobachten. Schwieriger ist dies bei geschmolzenem Natriumthiosulfat; doch hilft hier der Umstand, dass beim Erstarren die Oberfläche uneben wird und die kleinen Spiegelbilder der Fenster oder Lampen verschwinden. Salzlösungen werden, wie schon erwähnt, unter einem schwach vergrössernden Mikroskop oder einer starken Lupe beobachtet. Durch die Benutzung polarisierten Lichtes kann man die Beobachtung häufig nicht nur erleichtern, sondern auch zu einem überaus anmutigen Farbenschauspiel gestalten.

12. Angesichts der aus diesen leicht zu wiederholenden Versuchen hervorgehenden enormen Empfindlichkeit der Reaktion schien es fast aussichtslos, die Erscheinungen messend verfolgen zu wollen. Indessen hielt ich es doch der Mühe wert, einige Versuche in dieser Richtung zu machen. Mein Plan war, den wirksamen Stoff nach Art der Homöopathen mit einem indifferenten Material zu verreiben, und durch stufenweise Verdünnung des Ausgangsmaterials seine Konzentration in messbarer Weise auf sehr geringe Beträge zu bringen. Bekanntlich erfolgt die Bereitung der homöopathischen Heilmittel derart, dass man durch Verdünnung des Ausgangsstoffes mit seinem neunfachen Gewicht eines indifferenten Stoffes (es wird bei festen Stoffen ausschliesslich Milchzucker dazu verwendet) seine Konzentration auf ein Zehntel bringt; ein Teil dieser Verreibung giebt mit weiteren neun Teilen Milchzucker die zweite Potenz und so fort. Die n -te Verreibung enthält dann, gleichmässige Verteilung vorausgesetzt, 10^{-n} g des wirksamen Stoffes im Gramm, und man gelangt so sehr bald auf sehr kleine Mengen.

Einige Vorversuche überzeugten mich bald, dass auf diesem Wege eine Grenze tatsächlich erreichbar ist; während die ersten Verreibungen von festem Salol noch wirksam waren, gelangte ich bald zu Verdünnungen, in denen das Gemisch vollkommen die Wirkung versagte. Es ergab sich auch auf diesem Wege der schon von früheren Beobachtern gezogene Schluss, dass es sich bei diesen Lösungen des überkalteten Zustandes um materielle, an das wirkliche Vorhandensein des festen Körpers gebundene Wirkungen handelt, und nicht etwa, wie die vorbeschriebenen Versuche fast vermuten liessen, um eine Eigenschaft, welche die Überträger der Wirkung durch blosse Berührung mit der festen Substanz, ohne Transport materieller Teilchen, annehmen.

13. Die ersten Verreibungsversuche, die ich mit Salol sowie mit Thymol anstellte, ergaben ein ziemlich unerwartetes Resultat. Bezeichnen

wir nach Art der Homöopathen die aufeinanderfolgenden, nach Zehnerpotenzen fortschreitenden Verdünnungen mit *D 1*, *D 2*, *D 3* u. s. w., so stellte sich heraus, dass Salol in der Verreibung *D 3* noch wirksam war, in der folgenden *D 4* dagegen nicht. Das Ergebnis war ziemlich dasselbe, ob ich zum Verreiben Milchzucker oder Quarzpulver¹⁾ benutzte²⁾.

Überlegt man, dass zu einem Versuche etwa 0.1 mg des Pulvers genommen wurde, so folgt, dass eine Probe *D 4* 10^{-8} g Salol enthielt, eine Probe *D 3* dagegen 10^{-7} g. Da der Stoff annähernd das spezifische Gewicht des Wassers hat, so folgt daraus, dass die in der unwirksamen Probe enthaltene Stoffmenge einen Würfel von 0.022 mm darstellen würde, also eine mikroskopisch leicht sichtbare Grösse. Der wirksame Würfel hätte die Grösse 0.045 mm.

14. Dies Ergebnis steht in auffallendem Widerspruch mit den früher mitgeteilten Versuchen, welche die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaktion mit kleinsten Stoffmengen zur Anschauung gebracht haben. Die Aufklärung ergiebt sich indessen aus den Versuchen über die Vergänglichkeit der Infektionswirkung (S. 292). Denn die Deutung jener Versuche ist offenbar die, dass die sehr geringen Salolmengen in der angegebenen Zeit verdampfen und den infizierten Glasfaden rein und wirkungslos hinterlassen.

Nun kann man sich allerdings leicht dagegen schützen, dass das Salol aus dem Gemisch verdampft, indem man dieses in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das Ergebnis ist indessen das gleiche: die verdünnteren Gemische zeigen sich unwirksam, auch wenn man die ganze Herstellung in verschlossenen Gefässen vorgenommen hat.

15. Für diesen Versuch bediente ich mich einer kleinen improvisierten Kollermühle, indem ich an einem horizontal rotierenden, mittels eines Heissluftmotors kleinster Form angetriebenen Trägers zwei oder vier Flaschen von etwa 100 g Inhalt mit Gummiringen befestigte, in denen sich das abgewogene Gemisch aus Quarzpulver und Salol nebst einer Anzahl kurzer starker Glasstäbe befand. Wird das Ganze in Drehung versetzt, so kollern die Glasstäbe übereinander und bringen eine gute Vermischung des pulverförmigen Inhaltes zu Wege. Um das

¹⁾ Das sehr reine Quarzpulver, das auch für mancherlei andere Zwecke Dienste leistet, erhielt ich zu sehr mässigem Preise aus der königl. sächsischen Porzellamanufaktur in Meissen.

²⁾ Für die Herstellung einer grösseren Anzahl solcher Verreibungen mit den Mitteln seiner schön eingerichteten Anstalt, sowie für mancherlei technische Ratschläge bin ich dem Besitzer der homöopathischen Zentralapotheke in Leipzig, Herrn Dr. Willmar Schwabe, zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Ansetzen des Pulvers an den Wänden zu vermeiden, hängt man ein Stück Holz mit einer Schnur so neben der Mühle auf, dass die Flaschen bei jeder Drehung dagegenschlagen; die dadurch bewirkte Erschütterung klopft das Pulver von den Wänden los. Den leicht eintretenden Umstand, dass der Inhalt nur gleitet, statt zu kollern, beseitigt man dadurch, dass man ausser den Glasstäben noch einige Streifen flachen Glases hineingiebt. Hierdurch, wie durch angemessene Regelung der Geschwindigkeit, bewirkt man bald einen befriedigenden Gang. Jede Füllung einer Flasche liess ich gewöhnlich zwei bis drei Stunden gehen, doch glaube ich, dass auch eine geringere Zeit genügt hätte. Während des Versuches waren die Flaschen mit ihren Stopfen verschlossen.

16. Die so hergestellten Gemische zeigten alle folgendes eigentümliche Verhalten. Gleich nach der Herstellung waren grössere Verdünnungen wirksam; die frischen Verreibungen *D 4* und *D 5* brachten den überkalteten Tropfen sicher, *D 6* brachte ihn oft zum Erstarren. Diese Eigenschaft verlor sich aber mit der Zeit, und nach einem bis zwei Tagen stellte sich dauernd der früher geschilderte Zustand ein, dass die Wirkung bereits bei *D 4* verschwunden war.

Auch dieser Vorgang war davon unabhängig, ob das Gemisch offen oder verschlossen aufbewahrt wurde; ein Wegdampfen des Salols konnte also nicht die Ursache sein. Ebensowenig war es ein vollständiges Verschwinden des Salols aus dem Gemisch. Dagegen spricht zunächst, dass es sowohl beim Milchzucker, wie beim Quarz stattgefunden hatte; bei dem letzteren ist eine chemische Einwirkung ausgeschlossen.

17. Es lag mir immerhin daran, das Vorhandensein des Salols in dem Gemisch *D 4* nachzuweisen. Analytisch ist dies bereits ein einigermassen heikles Problem, den organischen Stoff, der zu einem hundertstel Prozent anwesend war, zu identifizieren, doch gelang Hrn. Dr. Th. Paul, der mir freundlichst die Arbeit abnahm, der Nachweis. Er extrahierte eine Menge von etwa 200 g des Gemisches in einem grossen Scheide-trichter mit Petroleumäther und erhielt beim Verdunsten einen flüssigen Rückstand. Dieser konnte dadurch leicht als unverändertes Salol erkannt werden, dass er bei der Berührung mit einem über festes Salol gezogenen Platindraht sofort erstarrte. Ich habe nicht versäumt, meinerseits die Probe unter den mir bekannten Umständen zu wiederholen, und die Reaktion war ganz unzweifelhaft. Damit ist bewiesen, dass die Unwirksamkeit der Verreibung *D 4* nicht von einer Zerstörung des vorhandenen Salols herröhrt, sondern nur davon, dass es die Eigenschaft des festen Stoffes nicht mehr besitzt.

18. War sonach das Salol zwar vorhanden, doch ohne die Fähigkeit, den überkalteten Tropfen zum Erstarren zu bringen, so blieb nur der Schluss übrig, dass es nicht mehr im festen Zustande vorhanden war, und dieser scheint mir nach allem am wahrscheinlichsten. Wir wissen, dass an der Grenzfläche zwischen festen Stoffen und Dämpfen immer eine Wechselwirkung derart stattfindet, dass die letzteren sich dort verdichten, und aus den Versuchen Bunsens¹⁾ ist uns bekannt, mit welcher Zähigkeit die letzten Anteile Wasser an Glasflächen haften, mit welcher Kraft also die ersten gebunden werden. Auch die Oberfläche des Verdünnungsmittels Quarz oder Milchzucker muss den Saloldämpfen gegenüber eine solche Verdichtungswirkung ausüben und dahin streben, sich mit diesen zu sättigen. Da der Dampfdruck des Salols bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein ist, so erfordert der Vorgang auch bei sehr geringen Stoffmengen eine verhältnismässig lange Zeit.

Dass die Annahme eines solchen Zustandes des Salols nichts den bekannten Thatsachen Widersprechendes hat, ergiebt eine kleine Überschlagsrechnung. Nehmen wir die Feinheit des Quarzpulvers derart an, dass es aus Würfelchen von 0.001 mm Seite besteht, was nach mikroskopischen Messungen des Materials annähernd zutrifft, so ist die Menge von 0.0001 g Salol, die in 1 g des Gemisches *D 4* vorhanden ist, auf die Oberfläche von 0.4×10^{12} Würfelchen verteilt, deren jedes die Oberfläche von 6×10^{-8} qcm hat. Dies giebt eine Gesamtoberfläche von 2.4×10^4 cm² und damit eine Schicht von 4×10^{-9} g auf ein qcm. Dies ist weniger, als Magnus²⁾ für die Adsorption der schwefeligen Säure an Glasoberflächen gefunden hatte, denn diese betrug 0.0008 ccm oder 2.5×10^{-6} g auf ein cm², war also etwa 600 mal beträchtlicher. Wenn auch die Grundlagen dieser Rechnung auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so ergiebt sich doch wenigstens sicher die Möglichkeit der vorgeschlagenen Erklärung.

19. Sehr bemerkenswert ist die Thatsache, dass, in welchem Zustande das Salol auch vorhanden ist, es jedenfalls nicht mehr die Eigenschaften eines festen Körpers hat. An den später mitzuteilenden Versuchen mit Salzen, die nicht flüchtig sind, wird sich zeigen, dass solche Stoffe in viel weitgehenderem Masse geteilt werden können, ohne ihre Eigenschaften als feste Körper zu verlieren, während andererseits dem Salol ähnliche Stoffe, wie Thymol, die bei gewöhnlicher Temperatur einen wenn auch geringen Dampfdruck haben, sich diesem ganz ähnlich ver-

¹⁾ Wied. Ann. 24, 321 (1885).

²⁾ Pogg. Ann. 89, 604 (1853). — Lehrbuch der allgem. Chemie I, 1089.

halten und schon bei geringer Verdünnung als feste Körper verschwinden.

20. Erwärmst man eine Probe Salolgemisch *D* 3 auf steigende Temperaturen, so bleibt sie bis zum Schmelzpunkt dieses Stoffes, 39.5° , wirksam, und darüber hinaus verschwindet die Wirkung plötzlich. Ich habe nicht genauer geprüft, ob beide Punkte vollkommen zusammenfallen, doch ist, falls ein Unterschied vorhanden ist, dieser nur gering.

Die erhitzt gewesene Probe bleibt nach dem Erkalten unwirksam und verändert diesen Zustand auch bei langem Aufbewahren nicht. Auch Schütteln und Reiben ändert nichts. Fügt man aber die kleinste Spur von nicht sterilisiertem Salolgemisch *D* 3 hinzu und verreibt sie mit dem sterilisierten, so wird in ganz kurzer Zeit wieder die ganze Menge wirksam. Dies zeigt, dass die Oberfläche des Gemisches nicht im stande ist, die Menge von 0.001 g auf 1 g Verdünnungsmittel derart aufzunehmen, dass das Salol dauernd die Eigenschaften des festen Stoffes verliert. Vielmehr bleibt in der erhitzt gewesenen Probe das Salol allerdings so lange im überkalteten Zustande, als keine Berührung mit einem Krystall des festen Stoffes eintritt; wird aber eine solche Berührung bewerkstelligt, so krystallisiert sofort ein Teil des Salols wieder in fester Form aus.

Es bedarf wohl kaum eines Hinweises, dass freiwillig unwirksam gewordenes Gemisch *D* 4 durch Verreiben mit einer Spur von wirksamem *D* 3 nicht oder nur vorübergehend wirksam wird.

21. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob das unwirksam gewordene Salol in *D* 4 sich im flüssigen oder im gasförmigen Zustande an der Oberfläche des Pulvers adsorbiert findet. Die Antwort scheint mir dahin gehen zu müssen, dass es gasförmig vorhanden ist, soweit bei Schichten von dieser geringen Dicke noch von einer Verschiedenheit dieser beiden Aggregatzustände die Rede sein kann. Denn aus den später mitzuteilenden Versuchen geht hervor, dass Salze mit den Eigenschaften des festen Zustandes in Pulvern bestehen können, die an Luftfeuchtigkeit viele tausend- und millionenmal mehr Wasser enthalten, als zur Auflösung der vorhandenen Mengen erforderlich wäre. Dieses Wasser hat also hier sicher nicht die Eigenschaften des gewöhnlichen flüssigen Wassers, Salze zu lösen, und man wird den richtigen Ausdruck der Thatsachen weniger leicht verfehlten, wenn man unter solchen Umständen den adsorbierten flüchtigen Stoff als gasförmig und nicht als flüssig ansieht. Doch verliert, wie wiederholt gesagt werden mag, bei Schichten von einer Dicke, die mit dem Wirkungsbereich der Oberflächenenergie (den sogenannten molekularen Dimensionen) von gleicher

Ordnung ist, der Begriff der Aggregatzustände den grössten Teil seines bestimmten Sinnes.

22. Den Erscheinungen am Salol ziemlich ähnlich verlaufen die am Natriumthiosulfat, da dessen überkaltete Schmelze vollständig erstarrt, statt wie bei den übersättigten Lösungen der Salze nur Krystalle innerhalb einer mehr oder weniger reichlichen Mutterlauge auszuscheiden. Die Technik kann daher auch ganz die frühere sein, indem Tropfen des geschmolzenen Salzes auf einen Objektträger gesetzt und mit den verschiedenen „Verreibungen“ geprüft werden. Da der Brechungskoeffizient des erstarrten Salzes von dem des geschmolzenen nur wenig verschieden zu sein scheint, ist die Reaktion etwas schwerer zu erkennen, indessen hilft, wie schon bemerkt, das Unebenwerden der Oberfläche durch die Krystallisation und das Verschwinden der darin zu beobachtenden Spiegelbilder.

Die nach Potenzen von 10 durch Zusammenreiben von je 0.9 g Quarzpulver und 0.1 g Salz, bezw. Gemisch in einer grossen Achatreibschale hergestellten Verdünnungen erwiesen sich bis zur achten regelmässig wirksam. Von der neunten fand in einem unter drei Fällen Reaktion statt, die zehnte war vollkommen unwirksam. Zu jeder Probe wurde mit einem kleinen Platinspatel, der zwischen den Versuchen immer ausgeglüht wurde, eine zwischen 0.1 und 0.4 mg liegende Menge genommen. Daraus geht hervor, dass die kleinste Menge von festem Natriumthiosulfat, die mir auf diese Weise herzustellen gelang, rund 10^{-12} g wog und also ein Stückchen darstellte, das einen Bruchteil eines Mikrons gross war. Doch überschreitet die Grösse nicht die Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit.

23. Indessen handelt es sich auch hier nicht um eine ganz reine Erscheinung. Als die Proben am anderen Morgen wieder untersucht wurden, ergab sich *D* 9 unwirksam und *D* 8 zweifelhaft. Nach drei Tagen war nur noch *D* 5 wirksam, während *D* 6 in keinem Falle die Reaktion gab. Nach etwa vier Wochen waren die Verhältnisse dieselben geblieben, nur verschwand in der aus dem alten *D* 5 neu hergestellten Verreibung *D* 6 die Wirkung schon nach vier Stunden, während sie früher länger als einen Tag angehalten hatte.

Aus diesem langsam Aufhören der Wirkung in den grössten Verdünnungen ist zu schliessen, dass die anfänglich vorhandenen Thiosulfatkristalle allmählich verschwinden, oder sich umwandeln. Man wäre zunächst geneigt, an eine Verwitterung zu denken, indessen zeigen später zu erwähnende Versuche mit verwitterbaren und mit verwitterten Salzen, dass dieser Umstand die Wirksamkeit der Präparate nicht beeinträchtigt.

tigt. Somit wird man schliessen, dass sich das Natriumthiosulfat chemisch umwandelt, was bei der bekannten zersetzbaren Beschaffenheit des Salzes nichts überraschendes hat. Erwägt man, dass die ganze, in D 9 vorhandene Menge ein Milliontel Milligramm betrug (das Gesamtgewicht der Probe war ein Gramm), so kann man eher erstaunt sein, dass diese geringe Menge noch so lange erhalten blieb, dass die Beobachtungen bequem gemacht werden konnten, als dass sie nach einem Tage zersetzt war. Die Natur der Zersetzung ist vermutlich eine Oxydation zu Sulfat unter Schwefelabscheidung, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Kohlensäure der Luft¹⁾.

24. Das nächste Material, mit dem ich experimentierte, war Natriumchlorat. Man erhält eine übersättigte Lösung, mit der sich bei Zimmertemperatur gut arbeiten lässt, wenn man 15 Teile des Salzes in 14 Teilen Wasser auflöst. Ich wählte das Salz, weil es wasserfrei ist und daher nicht verwittern kann; ferner ist es zwar in hohem Massen beständig, lässt sich jedoch durch Glühen sicher zerstören. Die letztere Eigenschaft ist wegen des notwendigen „Sterilisierens“ wesentlich.

Die Technik war anfangs die oben (S. 294) geschilderte der Beobachtung von Tropfen unter einem schwach vergrößernden Mikroskop. Zum Verdünnen wurde Quarzpulver benutzt und kleine Proben des Gemisches zu dem Tropfen gebracht. Ist es auch anfangs schwer, die durchsichtigen Quarztrümmer von etwaigen Krystallen zu unterscheiden, so lernt man doch schnell deren unregelmäßige Formen im Gegensatz zu den prachtvoll ausgebildeten Würfeln des Salzes erkennen. Vor allen Dingen ist die Thatsache des Wachsens entscheidend.

25. Beobachtet man einen Tropfen der Lösung unter dem Mikroskop, ohne Keime hinzuzubringen, so sieht man bald am Rande des Tropfens Krystalle entstehen, die von den Würfeln des wasserfreien Natriumchlorats ganz verschieden sind. Sie treten in Gestalt rhombischer Platten auf, die nach beiden Diagonalen auslöschen und Winkel von rund 80 und 100° (roh gemessen) haben. Nach einiger Zeit pflegen die gewöhnlichen Würfel zu entstehen. Diese sind viel weniger löslich, als die doppelbrechenden Krystalle, denn sie zehren diese auf, wenn sie

¹⁾ Es bietet sich hier der Plan, das Vorhandensein von Schwefel dadurch zu erproben, dass man versucht, ob sich mit den zersetzen Proben überkalteter Schwefel zur Krystallisation bringen lässt. Obwohl der Erfolg sehr zweifelhaft ist, da es unwahrscheinlich ist, dass sich der Schwefel unter den vorhandenen Umständen krystallinisch ausscheiden wird, will ich nicht versäumen, den Versuch anzustellen, wenn ich bei meinen Arbeiten bis zum Schwefel gekommen bin.

in ihre Nähe kommen, und verwandeln sie schnell in die gewöhnlichen, wenn sie sie berühren.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine für gewöhnlich nicht beständige wasserhaltige Form des Natriumchlorats, deren Auftreten die grösste Ähnlichkeit mit dem des wasserhaltigen Kochsalzes unter gleichen Umständen hat. Beim Natriumbromat ist von Löwig ein wasserhaltiges Salz beobachtet worden (Gmelin-Kraut, 2, 203), und ebenso, wie das wasserhaltige Bromnatrium bei höherer Temperatur beständig ist, als das wasserhaltige Chlornatrium, mögen sich die beiden entsprechenden Sauerstoffsalze verhalten.

26. Diese Erscheinung giebt zu einer Erörterung Anlass, die schon hier vorausgenommen werden mag, da sie für das Verständnis der Überkaltungs- und Übersättigungserscheinungen ganz wesentlich ist. Hält man sich die früher geschilderte Beständigkeit des überkalteten Salols gegen beliebige Eingriffe aller Art, ausschliesslich der Berührung mit einem festen Krystall desselben Stoffes, vor Augen, so muss man sich fragen, wie denn überhaupt der erste feste Salolkrystall in die Welt gekommen ist, da kein Eingriff irgend welcher Art ihn spontan entstehen lässt. Man muss mit anderen Worten fragen, ob es eine Generatio spontanea bei den festen Körpern giebt, denn was eben für das Salol gesagt worden ist, hat natürlich allgemeine Bedeutung.

27. Die Antwort ist, dass es allerdings eine Generatio spontanea für feste Körper giebt. Lässt man eine Schmelze erkalten, so gelangt man beim Überschreiten des normalen Schmelzpunktes nach unten zunächst in ein Gebiet, in welchem nur die Berührung mit einem festen Krystall der ungleichen Art (oder einem isomorphen) Krystallisation bewirken kann, und kein anderer Umstand. Hier ist keine Generatio spontanea möglich. Schreitet man aber mit dem Abkühlen fort, so kommt man in ein zweites Gebiet, wo die Generatio spontanea möglich wird; unterhalb einer gewissen Temperatur, die nicht nur von dem Abstande vom Schmelzpunkt, sondern im höchsten Masse auch von der Natur des Stoffes abhängt, können Krystalle der festen Form freiwillig entstehen. Nach den Erfahrungen, die ich bisher über diesen Gegenstand gesammelt habe, und die ich systematisch zu erweitern noch nicht Zeit fand, ist die Bestimmung dieser Grenze je nach der Natur des Stoffes mehr oder weniger schwierig. Doch ist sie unzweifelhaft vorhanden. In einer Arbeit, die ich in Verfolgung anderer biologischer Analogien vor einigen Jahren veranlasst hatte, ist von B. Moore¹⁾

¹⁾ Diese Zeitschr. 12, 545 (1893).

beobachtet worden, dass es auch bei grösster Sorgfalt und beim völligen Ausschluss von Keimen nicht gelingt, Phenol unterhalb 24° zu überkalten, während es bei etwas höheren Temperaturen im Gegensatz dazu nicht gelingt, gegen Keime geschütztes flüssiges Phenol auf irgend eine Weise zum Erstarren zu bringen.

28. Dieser Gegensatz ist überaus wichtig und macht es notwendig, zwei scharf unterschiedene Arten der uneigentlich sogenannten labilen Zustände zu unterscheiden. Ich habe schon früher¹⁾ wiederholt darauf hingewiesen, dass die gewöhnliche Bezeichnung aller solcher Zustände als labiler ganz unzutreffend ist, indem diese häufig den Charakter der Labilität keineswegs haben, sondern nur unter einer bestimmten Bedingung, nämlich bei der Berührung mit einem „Keim“ sich sprungweise ändern. Ich habe a. a. O. vorgeschlagen, solche Zustände metastabil zu nennen, und der Vorschlag hat inzwischen wohl auch Anklang gefunden, da in der That bei einiger Aufmerksamkeit der durchaus nicht labile Charakter der fraglichen Zustände sich offenbar macht. Hier möchte ich diesen Namen ausdrücklich auf solche Zustände beschränkt wissen, wie sie eben als unmittelbar auf die Unterschreitung der Schmelztemperatur folgend geschildert sind, d. h. solche Zustände, in denen keine andere Ursache, als die Berührung mit der anderen Phase, die Umwandlung bewirkt. Die weiter belegenen Zustände, in denen eine Generatio spontanea möglich wird, sind dann sachgemäss labile zu nennen, da in ihnen umgekehrt die Entstehung der anderen Phase nicht verhindert werden kann.

29. Nur muss bemerkt werden, dass beim Eintritt in den labilen Zustand die Änderung nicht augenblicklich einzutreten braucht. Aus der bekannten Thatsache, dass die Krystallisation in einer überkalteten Schmelze, die einseitig mit einem Krystall in Berührung gebracht ist, nicht augenblicklich, sondern mit einer endlichen, zuweilen sogar sehr kleinen Geschwindigkeit fortschreitet, geht ja unzweifelhaft hervor, dass bei der Berührung zwischen beiden Phasen, die miteinander dauernd nicht verträglich sind, doch eine gewisse Zeit vergehen muss, bevor die Umwandlung stattfindet, dass also die unverträglichen Phasen wirklich einige Zeit nebeneinander bestehen. In gleicher Weise kann der wirklich labile Zustand einige Zeit bestehen, bevor er freiwillig in den anderen übergeht, und die Fälle scheinen nicht selten zu sein, in denen diese Zeit eine sehr grosse wird.

¹⁾ Z. B. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II, I (2. Aufl.), 516. Leipzig 1893.

30. Die Kenntnis hierher gehöriger Thatsachen ist eine ziemlich alte. Schon Löwel¹⁾ hat gefunden, dass bei etwa 10° unter Null eine Glaubersalzlösung in einem zugeschmolzenen Rohre sicher zum Krystallisieren unter Ausscheidung von gewöhnlichem Salz mit 10 Wasser gebracht werden kann, was bei höherer Temperatur auf keine Weise möglich ist, solange man die Röhre nicht öffnet, und später hat namentlich Violette mit Nachdruck auf den gleichen Umstand hingewiesen, dass es für die Übersättigung eine untere Temperaturgrenze giebt, wo sie aufhört, möglich zu sein. Indessen hat derselbe Autor ausdrücklich einen Gegensatz zwischen dieser Erscheinung und denen der Überkaltung angenommen, der ganz unbegründet ist, und ferner hat er diese untere Grenztemperatur als unabhängig von der Konzentration dargestellt, was sie sicher nicht ist. Es fehlte demnach noch sehr viel an der allgemeinen Auffassung der beiden eben charakterisierten verschiedenen Zustände, der metastabilen und der labilen.

Vielleicht sichert es die Auffassung dieses Unterschiedes, wenn ich die oben gebrauchte biologische Analogie umkehre und die Thatsache, dass unter den Lebewesen keine Generatio spontanea beobachtet ist, dahin kennzeichne, dass die auf der Erde vorkommenden Elemente und Verbindungen sich den lebenden Organismen gegenüber im metastabilen und nicht im labilen Zustande befinden. Sie können sich in diese nur unter der Bedingung umwandeln, dass ein gleichartiges Gebilde mit ihnen in Berührung kommt.

31. Einige vorläufige Versuche, die ich mit *p*-Chlornitrobenzol, das im Gegensatz zur Metaverbindung nur ein sehr enges metastabiles Gebiet besitzt, angestellt habe, zeigen, dass die Bestimmung der Grenze nicht leicht ist. Es wurden vier Kapillaren mit dem Stoffe gefüllt, zugeschmolzen, und nachdem dieser in siedendem Wasser verflüssigt war, langsam abgekühlt. Die Temperatur, bei welcher die freiwillige Erstarrung eintrat, war nicht nur in den verschiedenen Röhren, sondern in demselben Rohr bei verschiedenen Versuchen verschieden und schwankte zwischen 77° und 68°. Massgebend ist sachgemäß die höchste Temperatur von 77°, die nur 5° unter dem Schmelzpunkt 83° liegt.

Eingehendere Versuche würden derart anzustellen sein, dass man die Röhren längere Zeit bei den verschiedenen Temperaturen erhält, da die beobachteten Unterschiede auf verschiedene „Reaktionsgeschwindig-

¹⁾ Die sehr interessante Geschichte der Untersuchungen über diesen Gegenstand will ich hier nicht geben; der Leser wird sie in dem im Erscheinen begriffenen letzten Bande meines Lehrbuches der Allgemeinen Chemie finden.

keit“ zurückgeführt werden können. Doch habe ich zu solchen Arbeiten noch keine Zeit gefunden.

32. Das Verständnis des Wesens der Verschiedenheit zwischen labilen und metastabilen Zuständen kann durch die Betrachtung der ähnlichen Verhältnisse beim Übergang zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande erleichtert werden. Bekanntlich sind hier eben solche Überschreitungen der heterogenen Gleichgewichtspunkte möglich, indem sowohl überhitzte Flüssigkeiten, wie überkühlte Dämpfe sich herstellen lassen. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die Darstellungen dieser Verhältnisse in bekannten Werken¹⁾ verweise, möchte ich nur auf die hier wichtigsten Punkte aufmerksam machen.

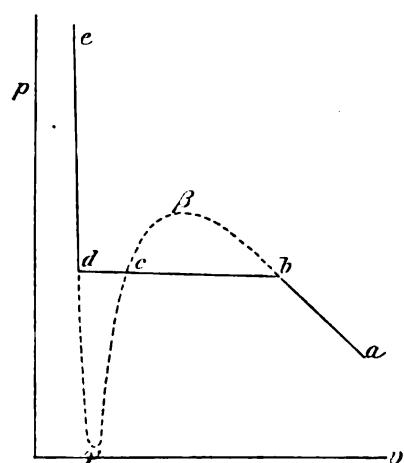


Fig. 1.

Wir stellen, wie üblich, eine isotherme Folge von Zuständen in den Koordinaten Druck (p) und Volumen (v) dar. Während ein Gas dabei eine gleichseitige Hyperbel giebt, zeigt sich bei Dämpfen die durch die Linie $abcde$ angedeutete Reihe von Zuständen. Bei grossen Volumen und kleinen Drucken beginnen wir mit dem gasförmigen Zustande ab ; dann fängt bei b die Verflüssigung an, und bei konstantem Druck kann nun das Volumen bis d vermindert werden, von wo ab die homogene Flüssigkeit durch sehr starke Druckvermehrung nur eine sehr kleine Volumverminderung erfährt.

Von James Thomson ist die gebrochene Kurve durch den stetigen Zug $ab\beta c\gamma d$ ersetzt worden, welcher die homogenen Zustandsänderungen im Gegensatz zur Geraden bcd der heterogenen Gemische darstellt, und es ist bekannt, dass durch die Theorie von van der Waals diese Darstellung auch ihren analytischen Ausdruck in Gestalt einer Zustandsgleichung dritten Grades gefunden hat.

Uns interessieren vor allem die Zustände $b\beta c\gamma d$. Von b bis β sind Zustände dargestellt, die zwar in Berührung mit der flüssigen Phase nicht bestehen können, aber doch an sich möglich und beständig sind und sich, wie bemerkt, auch tatsächlich herstellen lassen. Denn wie der Verlauf der Kurve zeigt, ist mit jeder Verminderung des Volumens eine Vermehrung des Druckes verbunden, d. h. die erzwungene

¹⁾ Z. B. Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie I (2. Aufl.), 297. Leipzig 1891.

Zustandsänderung bringt eine Reaktion hervor, die sich der Änderung widersetzt. Dies aber ist die Definition eines stabilen Zustandes. Eben-dasselbe gilt für die Zustandsänderung $d\gamma$; auch hier ändern sich Volum und Druck im entgegengesetzten Sinne, und die Zustände sind stabile¹⁾.

Umgekehrt verhalten sich die Zustände von β über c bis γ ; hier nimmt das Volum gleichzeitig mit dem Drucke ab, widersetzt sich also nicht der Änderung, sondern befördert sie. Dies sind also wirklich labile Zustände, die in sich nicht beständig sind, sondern, wenn sie einmal hergestellt sein sollten, bei unendlich kleiner Änderung sich um einen endlichen Betrag verschieben müssen.

Dies sind somit ganz die Verhältnisse, wie wir sie erfahrungsmässig für den Übergang fest-flüssig gefunden haben; $b\beta$ und $d\gamma$ sind die metastabilen Zustände, die in sich keinen Grund zur Änderung haben, sondern nur durch die Gegenwart der anderen Phase zur Umwandlung veranlasst werden können. Die zwischen β und γ belegenen Zustände dagegen haben in sich den Grund zu Änderungen und können, wenn sie einmal entstanden waren, nicht dauernd fortbestehen.

Wenn es auch zur Zeit noch nicht ausführbar erscheint, entsprechende Isothermen für den Übergang fest-flüssig aufzustellen, da uns namentlich die Kenntnis der Druck-Volumänderungen der beteiligten Phasen noch so gut wie vollständig fehlt²⁾, so wird doch der Analogie-

¹⁾ Die Gerade der heterogenen Zustände vergleicht sich am passendsten mit dem indifferenten mechanischen Gleichgewicht, da hier eine Unendlichkeit von Zuständen bei gleichem Druck möglich ist, ohne dass der eine beständiger wäre, als der andere. Wie beim indifferenten Gleichgewicht der Mechanik Bewegungen möglich sind, ohne dass die Distanzenergie eine Änderung erfährt, so sind hier Volumänderungen möglich, ohne dass sich die freie Energie ändert.

²⁾ Die Zustandsänderungen fest-flüssig, wie wir sie gewöhnlich ausführen, werden nicht durch ein Koordinatensystem p, v , dargestellt, sondern, da wir die Temperatur und das Volum zu ändern pflegen, indem der Druck konstant gleich dem der Atmosphäre ist, durch ein System T, v . Die Zustandsänderung flüssig-gasförmig erhält in einem solchen System die beistehende Gestalt (Figur 2), indem der Gaszustand rechts durch eine Gerade dargestellt wird, die rückwärts verlängert die Ordinatenaxe beim absoluten Nullpunkt schneidet, während die Kurve der Flüssigkeit eine fast senkrechte, etwas nach rechts gekrümmte aufsteigende Linie ist; die heterogenen Zustände stellen sich wie früher durch eine Gerade dar,

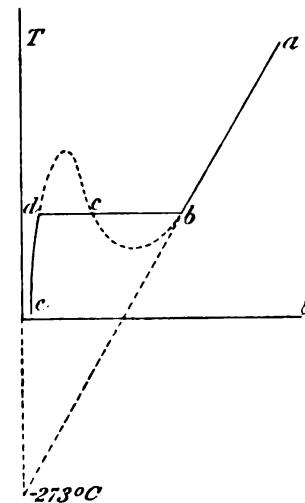


Fig. 2.

schluss zulässig erscheinen, dass auch diese beiden Zustände auf ähnliche Weise stetig verknüpft sind, wie die Zustände flüssig-gasförmig, und dass die stetige Zwischenkurve sich aus zwei den völlig stabilen sich anschliessenden metastabilen Stücken und einem zwischenliegenden labilen zusammensetzt. Im übrigen sind allerdings Unterschiede zu erwarten. So lassen sich bekanntlich Flüssigkeiten ziemlich leicht überhitzen, ohne in den Dampfzustand überzugehen, während es sehr schwer ist, den analogen Vorgang bei festen Stoffen, die Schmelzpunktsverzögerung, hervorzurufen¹⁾. Umgekehrt lassen sich Flüssigkeiten sehr leicht überkalten, während die analoge Überkaltung der Dämpfe eine schwierige Sache ist. Es kommen hier Fragen der Oberflächenenergie in Betracht, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll.

32. In den oben berichteten Thatsachen ist noch ein weiterer Umstand enthalten, der zum Nachdenken auffordert. Wie erwähnt, entstehen die unbeständigen wasserhaltigen Krystalle des Natriumchlorats freiwillig in den übersättigten Lösungen dieses Salzes, obwohl sie viel leichter löslich sind, als die wasserfreie Form. Die Anwesenheit solcher Keime in der Luft ist ausgeschlossen, da ja diese Form an sich nicht beständig ist und einer sofort eintretenden Zerstörung durch die andere Form bei jeder Berührung unterliegt. Ohnedies sind ähnliche Thatsachen schon lange am Natriumsulfat bekannt, wo schon Ziz²⁾ und später Löwel³⁾ das Auftreten der löslicheren Krystalle mit 7 Atomen Wasser in zugeschmolzenen Röhren nachgewiesen haben, zugleich mit der Thatsache, dass die in Bezug auf dieses Salz gesättigten Lösungen in Bezug auf Glaubersalz noch stark übersättigt waren. Man muss also die Erscheinung so auffassen, dass die Lösung bezüglich der unbeständigen Form, obwohl diese weniger weit von der Sättigung entfernt ist, doch eher in das labile Gebiet gelangt, als in Bezug auf die weniger lösliche Form. Solche Erscheinungen treten auch beim Schmelzen beim Verdichten von Dämpfen, ja sogar bei homogenen chemischen Reaktionen überaus häufig auf, und ich möchte die Gesamtheit der bisherigen Erfahrungen über den Gegenstand in den allgemeinen Satz zusammenfassen, dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und

die der Volumaxe parallel ist. Die Thomsonsche Ergänzung ist in der Figur gleichfalls angedeutet, und man sieht auf einen Blick, dass die im Text gegebenen Darlegungen sich auf diese Kurve ohne wesentliche Änderung gleichfalls anwenden lassen.

¹⁾ Über einige entsprechende Fälle vergl.: Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie I, 994.

²⁾ Schweiggers Journal f. Chemie und Physik 15, 160 (1815).

³⁾ Ann. chim. phys. (3) 29, 62 (1850).

dem Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende.

33. Dieser letztere Ausdruck bedarf der Erklärung. Die Reihenfolge der Beständigkeit der verschiedenen Formen eines Stoffes ist durch die Werte seiner freien Energie bestimmt, dergestalt, dass die Form mit der grössten freien Energie die geringste Beständigkeit hat, und umgekehrt. Die Reihenfolge der freien Energie lässt sich nun am einfachsten durch die Konzentrationen in einer zweiten Phase von veränderlicher Konzentration, also im Dampfe oder in einer Lösung, feststellen: die Form mit dem grössten Dampfdruck oder der grössten Löslichkeit hat auch die grösste freie Energie. Der obige allgemeine Satz besagt dann, dass beim freiwilligen, d. h. infolge Eintritts in das labile Gebiet erfolgenden Verlassen eines Zustandes nicht die Form mit der kleinsten freien Energie erreicht wird, sondern die Form, welche unter möglichst geringem Verlust an freier Energie erreicht werden kann, oder die Form mit der nächstgrössten freien Energie.

34. Man übersieht den Inhalt dieses Satzes am leichtesten, wenn man die Dampfdruck- oder Löslichkeitskurven der verschiedenen möglichen Formen in dasselbe Koordinatensystem als Funktionen der Temperatur einzeichnet. Da im allgemeinen die verschiedenen Formen unter Wärmetönung ineinander übergehen, so müssen nach der bekannten Dampfdruckformel die entsprechenden Dampfdruckkurven verschieden geneigte Tangenten haben, und werden daher sich irgendwo kreuzen. Betrachten wir beispielsweise einen Stoff, der in drei Formen auftreten kann, wie flüssiger, monokliner und rhombischer Schwefel. Dann werden die drei Kurven, die diesen Zuständen angehören, wie in der Figur 3 zu einander liegen, wo I die Dampfdruckkurve des flüssigen, II die des monoklinen und III die des rhombischen Schwefels darstellt. Wo sich I mit II und III schneidet, sind die Schmelzpunkte der beiden festen Schwefelarten, der Schnittpunkt von II und III stellt die Umwandlungstemperatur dar. Überkaltet man geschmolzenen Schwefel, so geht man auf der Kurve I von rechts nach links und gelangt, indem die Kurve II, bzw. III geschnitten wird, zunächst in das Gebiet der

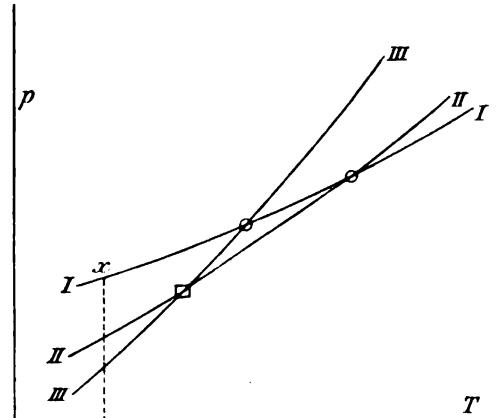


Fig. 3.

metastabilen und dann in das der labilen Zustände. Sei in x dieses zweite Gebiet erreicht, so wird sich eine feste Form freiwillig bilden müssen; diese aber wird zufolge des obigen Satzes nicht die Form mit der Kurve III sein, welche bei dieser Temperatur die beständige ist, sondern es wird die Form II entstehen, weil diese die nächstliegende ist. Befindet sich dann II gegenüber III im metastabilen Gebiete, so wird es damit sein Bewenden haben, und eine weitere Umwandlung tritt erst ein, wenn das Produkt mit etwas von der Form III in Berührung kommt. Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, dass auch II gegenüber III im labilen Gebiete ist; dann wird eine freiwillige weitere Verwandlung eintreten, und schliesslich die beständige Form III erreicht werden.

35. Was den Beweis dieses Satzes anlangt, so gebe ich ihn zunächst als den Ausdruck vielfacher Erfahrungen. Wenn man beispielsweise Quecksilberjodid auf irgend eine Weise bei gewöhnlicher Temperatur, wo die rote Form die stabilste ist, herstellt, so erscheint zunächst in den meisten Fällen die gelbe Form, die sich dann schnell freiwillig in die rote umsetzt. Daraus ist alsbald zu schliessen, dass unter diesen Umständen das labile Gebiet für diese Umwandlung bereits erreicht ist, da die zweite Reaktion freiwillig erfolgt, denn Keime des roten Salzes lassen sich leicht ausschliessen, ohne dass die Umwandlung aufgehalten wird. Beispiele hierfür sind die Fällung des Quecksilberjodids durch Vermischen von Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen, wo die gelbe Phase nur einen Bruchteil einer Sekunde zu dauern pflegt; ferner die Fällung einer alkoholischen Quecksilberjodidlösung mit Wasser, wo die gelbe Form tagelang bestehen kann¹⁾, (die wegen der feinen Verteilung fast weiss aussieht). Ebenso sublimiert Quecksilberjodid auch unterhalb der Umwandlungstemperatur immer in der gelben Form, und diese wandelt sich erst langsam in die rote, beständigere um.

36. Dass ein derartiges Verhältnis, wenn auch nicht als Gesetz, so doch als häufig zutreffende Regel besteht, geht schliesslich schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass man überhaupt die metastabilen Formen monotoner Stoffe kennt. Bekanntlich giebt es eine grosse Anzahl von Stoffen, die in mehreren Formen bestehen können, ohne dass eine Umwandlungstemperatur vorhanden ist. In dem ganzen Gebiete bis zum Schmelzpunkt ist die eine Form unbeständig gegenüber der

¹⁾ Die Umwandlung in die rote Form wird durch die Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt.

anderen, und Lehmann hat solche Stoffe, um sie von denen mit einer Umwandlungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes, bei denen je nach der Temperatur die eine oder die andere Form beständig ist, zu unterscheiden, als monotrope von den enantiotropen getrennt¹⁾. Solche unbeständige Formen monotoner Stoffe könnten überhaupt nicht vorkommen, wenn die Umwandlung immer zu der beständigsten Form führt. Denn man erhält diese Formen immer durch Erkalten des Schmelzflusses (seltener durch Krystallisation aus Lösungen), und in diesen Fällen wird somit nicht die stabilste Form, sondern die nächste aufgesucht.

37. Es wird unzweifelhaft Fälle geben, wo bei einer gegebenen Umwandlung eine weniger stabile Zwischenform zwar vorhanden ist, aber nicht beobachtet wird. In solchen Fällen kann immer angenommen werden, dass diese Zwischenform zwar entsteht, sich aber augenblicklich weiter verwandelt. Was diese Annahme recht wahrscheinlich macht, ist die sehr verschiedene Geschwindigkeit der Umwandlung desselben Stoffes je nach den äusseren Umständen, wie solche Beispiele oben beim Quecksilberjodid angeführt worden sind. Allerdings ist diese Art, die Widersprüche gegen den Satz zu heben, einigermassen bedenklich, da eine derartige Annahme zwar immer gemacht, aber wenigstens mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln nicht immer bewiesen werden kann. Doch wird es in vielen derartigen Fällen immerhin möglich sein, eine Verzögerung der Reaktion durch geeignete Mittel zu bewerkstelligen, und dann das Auftreten der Zwischenform ersichtlich zu machen.

38. Eine Konsequenz des Satzes von der Bildung der nächstliegenden Form ist die, dass schmelzbare Stoffe, die man aus dem Dampfe oder aus einer Lösung abscheidet, auch unterhalb ihrer Schmelztemperatur zunächst immer flüssig auftreten müssen. Ob sie beim Aufschluss fester Keime flüssig bleiben, hängt davon ab, ob die flüssige Form sich unter den vorhandenen Bedingungen im metastabilen oder im labilen Gebiete befindet; im zweiten Falle hängt die Frage, ob man den flüssigen Zustand beobachten kann, weiter von der Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Phase in die nächste ab.

Die tägliche Erfahrung in der präparativen Arbeit zeigt, dass die Forderung des Satzes sehr häufig erfüllt ist. So scheidet sich Benzoësäure und eine grosse Anzahl ähnlicher Stoffe, deren Schmelzpunkt weit über Zimmertemperatur liegt, aus ihren Salzen durch die Einwirkung von Säuren in wässriger Lösung zuerst immer in Tröpfchen aus, und

¹⁾ Molekularphysik I, 119. Leipzig 1888.

ebenso führt die Fällung alkoholischer Lösungen von in Wasser unlöslichen Stoffen durch Wasser vorwiegend zu flüssigen Ausscheidungen, die erst nach kürzerer oder längerer Zeit krystallisieren.

Das gleiche gilt für die Verdichtung von Dämpfen. Beim Schwefel scheint es unzweifelhaft zu sein, dass das erste Produkt der Verdichtung aus Tröpfchen und nicht aus Krystallen besteht, auch wenn die verdichtenden Flächen weit unterhalb des Schmelzpunktes des Schwefels erkaltet sind. Das gleiche gilt für viele andere Stoffe. Frankenheim hat¹⁾ bei seinen Beobachtungen über das Entstehen der Krystalle zahlreiche hierhergehörige Thatsachen zusammengestellt, auf die ich an dieser Stelle verweisen muss. Für die Zusammenfassung unter dem oben dargelegten Gesichtspunkte besass die Wissenschaft seiner Zeit allerdings noch kaum die Grundlagen.

39. Selbst in den Fällen, wo grössere chemische Unterschiede vorhanden sind, bleibt die Gültigkeit des Satzes erhalten. Schliesst sich die Thatsache, dass aus den Dämpfen des Phosphors nicht die beständige rote Form erhalten wird, sondern die metastabile gelbe (nachdem zuvor die flüssige Form auch unterhalb des Schmelzpunktes aufgetreten war), noch einigermassen den bisher betrachteten an, so besteht doch auch bei wirklicher Isomerie derselbe Satz. So geben die Dämpfe der Cyanursäure, die mit denen der Cyansäure identisch sind, beim Verdichten die letztere, obwohl diese so unbeständig ist, dass sie sich bei geringer Erwärmung unter Explosion in Cyamelid verwandelt. Ebenso giebt Cyangas beim Abkühlen nicht das beständige Paracyan, sondern das unbeständige flüssige Cyan. Soweit meine Kenntnisse solcher Vorgänge reichen, ist gerade bei isomeren Stoffen, die identische Dämpfe geben, keine Ausnahme von dem Satze vorhanden, dass diese Dämpfe bei der Verdichtung regelmässig von allen möglichen Formen die unbeständigste liefern.

Schliesslich macht sich der Satz sogar bei rein chemischen Vorgängen geltend: beim Einleiten von Chlor in Kalilauge bildet sich nicht das beständigste System, Chlorkalium plus Sauerstoff, sondern das unbeständigste, Chlorkalium plus Hypochlorit, welches langsam in das beständigere, Chlorkalium plus Kaliumchlorat übergeht; die noch beständigere Form mit dem Perchlorat scheint in neutraler wässriger Lösung überhaupt nicht erreicht werden zu können, wohl aber in saurer.

40. Die letzterwähnten Fälle, in denen die Form, von der die Umwandlung ausgeht, gasförmig ist, gestatten eine graphische Darstellung, die sich unmittelbar an Fig. 1 anschliesst. Verfolgen wir eine Isotherme

¹⁾ Pogg. Ann. 111, 1 (1860).

von rechts nach links, so haben wir zunächst von a nach b die Hyperbel des Gaszustandes, und dort setzt sich die Gerade des heterogenen Gleichgewichts für die Phase kleinsten Dampfdruckes, d. h. die beständige an. Schliesst man die Berührung mit dieser Phase aus, so verfolgt der Stoff den Weg des gasförmigen Zustandes weiter bis b' , wo die weniger beständige flüssige Phase mit der gasförmigen im Gleichgewicht sein würde. Wird auch mit dieser die Berührung ausgeschlossen, so geht der Stoff schliesslich durch den Punkt β in das Gebiet der labilen Zustände über, d. h. es muss sich freiwillig die flüssige Phase ausscheiden. Die zugehörige Zustandsänderung wird, wenn man das erreichte Volum festhält, durch die von β aus nach unten gezogene Ordinate dargestellt, und diese muss, wie man sieht, notwendig zuerst die Linie $b'd'$ der heterogenen Zustände der weniger beständigen Form treffen, bevor sie die der beständigeren Form erreicht.

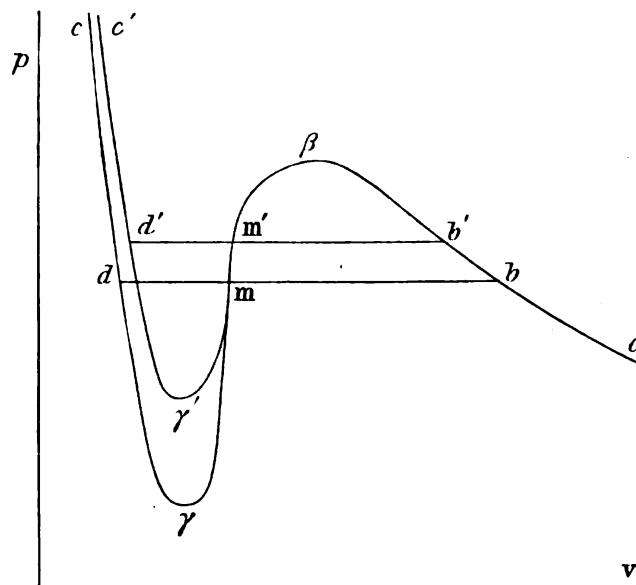


Fig. 4.

Auch über die Form des Anteils $d\gamma$, bzw. $d'\gamma'$ lässt sich einiges aussagen. Gemäss einem wohlbekannten Satz von Clausius muss die Fläche $b\beta m$ gleich der Fläche $m\gamma d$ sein. Für die weniger beständige Form, deren Dampfdruck notwendig der grössere ist, liegt die Gerade der heterogenen Zustände $d'm'b'$ höher, die Fläche $b'\beta m'$ ist also kleiner als $b\beta m$. Darum muss notwendig auch $m'\gamma'd'$ kleiner sein als $m\gamma d$ und etwa so liegen, wie in der Fig. 4 gezeichnet. Daraus folgt, dass auch von der Seite des flüssigen Zustandes der labile Punkt von der unbeständigen Form relativ früher erreicht wird als von der beständigen,

und dass also erstere von beiden Seiten ein engeres metastabiles Gebiet haben muss als die letztere.

Diese Schlüsse sind durch Analogie auf die Zustandsänderung festflüssig, sowie allgemeine chemische Zustandsänderungen auszudehnen. Doch geht aus dem früher Gesagten hervor, dass die Analogie unzweifelhaft sehr weit geht. Durch die Betrachtung von Dampf- oder Dissociationsdrucken der fraglichen Stoffe (deren Zahlenwert nicht bekannt zu sein braucht) kann man übrigens an die Stelle der Analogie in ziemlich weitem Umfange bindende Schlüsse setzen.

41. Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, wird es zweckmässig sein, noch auf einen Punkt hinzuweisen, der mit diesen Erörterungen in nahem Zusammenhange steht. Je nach der Lage der drei Dampfdruckkurven eines Stoffes, der in drei verschiedenen Formen auftreten kann, treten zwei wesentlich verschiedene Fälle ein, die eine bestimmte physische Bedeutung haben. Nennen wir wie früher die Kurve der flüssigen Phase I, so sind die Durchschnitte von I mit II und III die Schmelzpunkte. Nun muss I immer so liegen, dass sie rechts schliesslich zu unterst ist, also am flachsten verläuft. Denn da bei erhöhter Temperatur schliesslich alle festen Formen schmelzen, so muss die flüssige Phase von einer bestimmten Temperatur ab jedenfalls die beständige sein, d. h. den niedrigsten Dampfdruck haben. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man überlegt, dass alle Stoffe beim Schmelzen Wärme aufnehmen, dass also diese Dampfdruckkurve einen kleineren Neigungswinkel gegen die Temperaturaxe haben muss, als die einer festen Phase. Aus ähnlichen Gründen muss die Phase mit steilster Dampfdruckkurve bei niedriger Temperatur die beständige sein; sie ist mit III bezeichnet. Die mittlere Phase II kann dagegen zwei verschiedene Lagen haben; entweder wie in der Fig. 3, die ich zur Bequemlichkeit unter Fig. 5 nochmals hersetze, oder wie in Fig. 6. Zum leichteren Vergleich sind die Schmelzpunkte mit Kreisen und die Umwandlungspunkte (die Schnitte zwischen II und III) mit Quadraten gekennzeichnet. Man sieht alsbald, dass in Fig. 6 der Umwandlungspunkt oberhalb der Schmelzpunkte liegt, also, da Schmelzpunktsüberschreitungen sich bei festen Körpern nicht ausführen lassen, überhaupt nicht zugänglich ist. In Fig. 5 dagegen liegt der Umwandlungspunkt unterhalb der Schmelzpunkte und ist also im stabilen Gebiete.

Diese Unterschiede drücken die oben erwähnte Verschiedenheit der monotropen und enantiotropen Stoffe aus, von denen die ersten keine (zugängliche) Umwandlungstemperatur haben, sondern im ganzen Gebiete, in dem sie fest sind, eine stabile und eine instabile Form auf-

weisen. Die zweiten haben dagegen den Umwandlungspunkt unterhalb der beiden Schmelzpunkte, und das Verhältnis der Beständigkeit wechselt an dieser Stelle zwischen den beiden Formen¹⁾.

Aus der Betrachtung der Fig. 6 ergiebt sich gleichfalls unmittelbar die erfahrungsmässig festgestellte Thatsache, dass der Schmelzpunkt der metastabilen Form immer niedriger liegen muss, als der der stabilen.

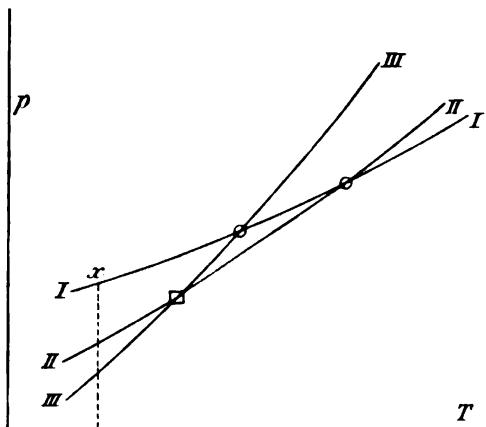


Fig. 5.

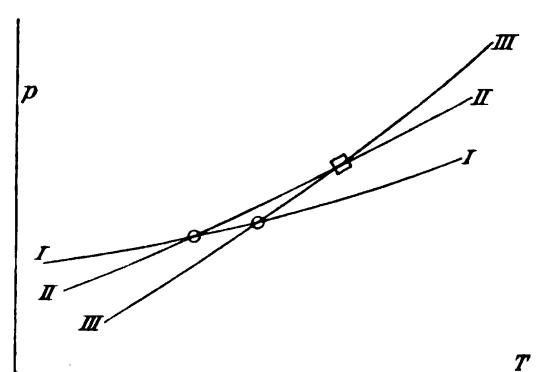


Fig. 6.

42. Von diesen allgemeinen Betrachtungen wenden wir uns zu den Erscheinungen am Natriumchlorat wieder zurück, welche noch zu einer Anzahl weiterer Bemerkungen Anlass geben.

Bei den mikroskopischen Beobachtungen tritt sehr deutlich zu Tage, wie die Vorstellung entstehen musste, dass Reiben mit einem harten Gegenstande an den Gefäßwänden die Krystallisation ebendort begünstigt. Es ist nicht etwa eine Änderung in der Beschaffenheit der Oberfläche an diesen Stellen, wodurch sich die neuwachsenden Krystalle massenhaft an dem Strich ablagern, sondern ein wirkliches Aussäen. Durch das Reiben werden sehr kleine Trümmer der fertigen Krystalle abgetrennt, die an den geriebenen Stellen liegen bleiben, alsbald zu wachsen beginnen und so den Weg bezeichnen, längs dessen die Zertrümmerung stattgefunden hatte.

¹⁾ Bereits vor längerer Zeit (Lehrbuch der Allgem. Chemie (1. Aufl.) I, 695. 1885) habe ich ausgesprochen, dass der früher von Lehmann als physikalische Metamerie und Polymerie bezeichnete Unterschied auf der gegenseitigen Lage der Schmelz- und Umwandlungstemperatur beruht. Doch halte ich es nicht für überflüssig, die obige anschauliche Darstellung der Verhältnisse zu geben, da jene Bemerkung trotz ihrer Einfachheit gelegentlich nicht verstanden und daher mit ebensoviel Ausführlichkeit wie Unklarheit bekämpft worden ist (Arzruni, Physikal. Chemie der Krystalle, S. 303. Braunschweig 1893).

Während der Korrektur geht mir die Habilitationsschrift von Dr. Schäum, Marburg (Über die Arten der Isomerie) zu, in welcher ich die gleiche figurliche Darstellung finde.

43. Es ist schon früher bemerkt worden, dass das an der Oberfläche des Verdünnungsmaterials haftende Wasser ausser stande ist, das zugemischte Salz aufzulösen, obwohl seine Menge unverhältnismässig viel mehr beträgt, als zur Lösung unter gewöhnlichen Verhältnissen erforderlich wäre. Man kann, ganz abgesehen von Spekulationen über den Aggregatzustand des adsorbierten Wassers, unmittelbar beweisen, dass es dazu nicht fähig sein kann. Eine jede Fläche nimmt so lange Wasser aus einer mit Wasserdampf unvollständig gesättigten Atmosphäre auf, bis der Dampfdruck des adsorbierten Wassers gleich dem Teildruck des Wasserdampfes unter den vorhandenen Umständen geworden ist. Andererseits ist das benutzte Salz, das Natriumchlorat, nicht zerfliesslich, d. h. der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung ist erheblich grösser als der durchschnittliche Dampfdruck in der Luft. Wenn also sich eine Lösung des beigemischten Salzes auf Kosten des adsorbierten Wassers bilden wollte, so müsste dieses aus einem Zustande kleineren Dampfdruckes freiwillig in einen Zustand mit grösserem übergehen; dies aber widerspricht dem zweiten Hauptsatze und ist daher unmöglich.

Diese Bemerkung wird durch den folgenden, unbeabsichtigt angestellten Versuch erläutert. Um die die Genauigkeit so sehr beeinträchtigenden Staubteilchen, die in der Luft herumfliegen und sich den Proben während der Herstellung in unkontrollierbarer Weise beimischen, zu vermeiden, stellte ich einige Verreibungen von Natriumchlorat mit Quarzpulver in einem Kasten her, dessen Wände mit feuchtem Filtrerpapier zum Abfangen des Staubes bedeckt waren, und der nur an einer Seite ein Loch für die Hand am Pistill enthielt. Indessen stellte sich heraus, dass schon die Verdünnung *D*5, die sonst eine deutliche Krystallabscheidung gegeben hatte, sich als vollkommen steril erwies. Zur Feststellung, ob es sich um ein Zerfliessen des Salzes in der mit Wasserdampf nahezu gesättigten Luft der Kammer handelte, brachte ich eine früher hergestellte Verdünnung *D*4, die, unmittelbar vorher geprüft, sich als sehr stark wirksam erwies, in die Kammer und stellte nach Verlauf einiger Minuten neue Proben an. So lange das Pulver in der Nähe des Handloches lag, behielt es seine Wirksamkeit bei; als es aber in den hinteren Teil der Kammer gebracht wurde, wo die Luft vollständiger mit Feuchtigkeit gesättigt war, hörte sehr schnell jede Fähigkeit auf, Krystallisation in der übersättigten Lösung hervorzurufen. Unter diesen Umständen hatte also das Salz genügend Wasser aufnehmen können, um in Lösung überzugehen. Die Probe hatte dabei ihre pulverförmige Beschaffenheit behalten, zeigte aber grössere Neigung zum Zusammenballen.

44. Offenbar wird neben einer ungesättigten Lösung von Natriumchlorat die gleiche Wirkung eintreten, während neben einer übersättigten Lösung kein Zerfliessen möglich ist und das Pulver daher seine Wirksamkeit beibehalten muss. Was neben einer gesättigten Lösung geschehen wird, ist nicht unmittelbar zu sagen; überlegt man indessen, dass kleine Stückchen Salz wegen ihrer relativ grösseren Oberflächenenergie löslicher sind als grosse, so wird man erwarten können, dass auch neben einer gesättigten Lösung, d. h. einer Lösung, in der festes Salz liegt, das sehr feine Pulver in der Verreibung allmählich zerfliessen wird. Dieser Vorgang wird dadurch begünstigt, dass in dem Gemisch von gesättigter Lösung und festem Salz aus gleichen Gründen allmählich das feinere Salzpulver verschwinden muss und grösseren Krystallen Platz machen; dadurch wird die Lösung etwas weniger konzentriert und nimmt einen etwas grösseren Dampfdruck an. Natürlich bleibt durch diese Betrachtungen die Frage nach der erforderlichen Zeit noch ganz unentschieden, und der eben geschilderte Vorgang, der jedenfalls nur durch überaus kleine Unterschiede der Löslichkeit und des Dampfdruckes betrieben wird, kann Stunden, Tage oder auch Jahre bis zu seiner Vollendung, d. h. bis zum Zerfliessen des letzten Salzteilchens in der Verreibung brauchen.

Die Versuche wurden mit Natriumchlorat in Quarz in der Verdünnung *D4* angestellt, indem die fraglichen Lösungen in Glasdosen mit aufgeschliffenem Deckel, wie sie zu bakteriologischen Zwecken gebraucht werden, gegeben wurden. Die Proben kamen auf Unterragen von Filterpapier (zur Erleichterung des Wasserdampfverkehrs) und wurden durch kleine Dreifüsse aus Glas in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche gehalten. Um die Temperaturschwankungen möglichst langsam und gering zu machen, wurden die Dosen in einem Schrank möglichst weit vom Ofen entfernt untergebracht. Doch ist immerhin, da Temperaturänderungen nicht ausgeschlossen waren, das Ergebnis der Versuche nicht als rein anzusehen.

Die verdünntere Lösung war aus einer gesättigten durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Wasser hergestellt worden; in der gesättigten befanden sich beträchtliche Mengen des festen Salzes, von dem einzelne Stücke bis über die Oberfläche hervorragten.

Fünf Stunden nach der Aufstellung des Versuches liess bereits die Probe über der ungesättigten Lösung eine Verminderung der Zahl der Keime erkennen; nach 24 Stunden war sie unwirksam geworden. Die über der gesättigten Lösung stehende Probe hatte nach 20 Tagen ihre

Fähigkeit, Krystallisation zu bewirken, noch nicht eingebüsst. Der Versuch wird fortgesetzt.

45. Es hat einiges Interesse, darauf hinzuweisen, in welchem Verhältnisse der Fall mit der gesättigten Lösung zu den beiden anderen Fällen mit der ungesättigten und der übersättigten steht. In diesen wird auf Grund der endlichen Unterschiede des Dampfdruckes ein entgegengesetztes Resultat erhalten: über der einen zerfliesst das Salz, über der anderen nicht. Für den zwischenliegenden Fall der gerade gesättigten Lösung ist keine dritte Möglichkeit vorhanden, während doch das Symmetriebedürfnis, das für derartige Probleme ein nicht zu verachtender Führer ist, eine solche verlangt. Die Lösung des Problems erfolgt dadurch, dass hier für das Ergebnis Ursachen thätig werden, die von einer anderen Größenordnung sind, als die vorher betrachteten; es tritt sozusagen eine andere Schicht von Erscheinungen hier in Wirkung, nachdem die grossen Unterschiede entfernt sind.

Auch der auf gleichen Grundlagen beruhende Schluss, dass bei Anwendung eines Pulvergemisches von verschiedener Korngrösse theoretisch gesprochen ein Gleichgewicht erst eintreten kann, nachdem die Korngrösse überall gleich geworden ist, bietet mancherlei Anregung. Man erkennt hier eine Regelung der Formen ohne räumliche Berührung durch Vermittelung eines Agens, des Wasserdampfes, in welchem nichts von dem der Umformung unterliegenden Stoffe enthalten ist.

46. Die in der Siedhitzc gesättigte Natriumchloratlösung ist bei gewöhnlicher Temperatur bereits im labilen Zustande, denn sie setzt auch im zugeschmolzenen Rohre eine Krystallisation des wasserfreien Salzes ab. Eine Lösung aus 107 Chlorat auf 100 Wasser hält sich dagegen bei Zimmertemperatur beliebig lange und kann gut zu den Versuchen dienen. Mit dieser ergab sich, dass beim Verdünnen mit Quarz die Wirksamkeit sich zwischen den Verreibungen *D*5 und *D*6 verlor. Das durchschnittliche Gewicht eines Chloratteilchens in den Verreibungen betrug daher 10^{-9} g oder ein Milliontel Milligramm, da die zu einer Probe genommene Menge zwischen 0.1 und 1 mg schwankte. Ebenso gross ist daher auch die auf diesem Wege noch erkennbare Menge.

47. Da beim Abdampfen einer beliebig verdünnten Lösung von Natriumchlorat somit notwendig ein labiler Zustand in Bezug auf das feste Salz erreicht wird, dieses sich also jedenfalls ausscheiden wird, wenn es unter den vorhandenen Umständen in fester Gestalt bestehen kann, so war ein anderer, bequemerer Weg möglich, die untere Grenze hierfür kennen zu lernen. Man brauchte nur von einer Lösung des Salzes kleine Mengen zu verdampfen und den Rückstand zu prüfen,

um bei stufenweiser Verdünnung der Lösung zu der gesuchten Grenze zu gelangen.

Die Versuche wurden zuerst so angestellt, dass ein schmaler Platin-spatel, der durch Breithämmern eines an eine Glaskugel angeschmolzenen Platindrahtes erhalten worden war, mit der fraglichen Lösung benetzt, vorsichtig in der Nähe einer Flamme getrocknet und dann in den unter dem Mikroskop liegenden Tropfen der übersättigten Lösung gebracht wurde. War festes Salz am Spatel, so liess sich bald das Weiterwachsen der an sich nicht erkennbaren Krystalle beobachten. Eine noch empfindlichere Reaktion ist die Entstehung unzähliger kleiner Krystalle beim Reiben des Spatels auf der Glasfläche des Objektträgers, doch verlangt diese Methode grosse Vorsicht, denn wenn durch einiges Liegen des Tropfens an der Luft am Rande bereits Krystalle ausgeschieden waren, so können diese die Reaktion verursachen. Doch gelingt es bei einiger Übung, diese beiden Erscheinungen gut zu unterscheiden; ohnedies müssen die Versuche mehrfach wiederholt werden.

Auf diese Weise fand ich, dass eine Lösung, die 0.001 Natrium-chlorat enthielt, noch völlig sicher bei jedem einzelnen Versuch wirkte, eine zehnmal so verdünnte mit 0.0001 Chlorat bei den meisten Versuchen Krystallisation ergab, eine viermal verdünntere aber keine Reaktion mehr erkennen liess. Der Spatel war bei diesen Versuchen blank poliert, und das Gewicht einer Benetzung betrug 0.06 mg. Daraus folgt, dass unter den beschriebenen Umständen eine Menge von etwas weniger als 10^{-8} g Natriumchlorat erkennbar war.

48. Diese Menge kann indessen noch merklich verkleinert werden. Um das Trocknen vorsichtiger ausführen und zu diesem Zweck das Verschwinden der Flüssigkeit auf der Oberfläche des Spatels besser erkennen zu können, platinierete ich diesen und glühte ihn aus, wodurch er eine mattgraue Fläche erhielt. Die unerwartete Folge dieser Änderung war, dass die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bedeutend hinausgeschoben wurde; die zweifelhafte Lösung von 0.0001 reagierte nun überaus deutlich, und schliesslich fand sich in der Verdünnung von 0.000001 die Grenze, welche den Spatel gleich oft steril liess und wirksam machte. Die auf diese Weise zu beobachtende kleinste Menge von Natriumchlorat beträgt somit etwa 10^{-10} g oder ein Zehnmilliontel Milligramm. Dies trifft recht nahe mit der durch Verreiben mit Quarz gefundenen Grenze von 10^{-9} zusammen.

49. Bezuglich der Technik dieser Versuche ist noch nachzutragen, dass für jede neue Probe der Spatel durch Abwaschen mit Wasser und Ausglühen sterilisiert wurde; man thut gut, sich zuweilen unter der

Arbeit zu überzeugen, dass ein so behandelter Spatel wirklich keine Krystallisation hervorruft, und auch blinde Versuche, in denen man nur Wasser auf dem Spatel verdampft, einzuschalten, so dass man sicher ist, nicht durch irgend welche unbeachtete Zufälligkeiten den Spatel während der Operationen infiziert zu haben. Es zeigt sich nicht selten, dass, wenn man längere Zeit mit einem Salz gearbeitet und nicht dafür Sorge getragen hat, seine Verbreitung als Staub zu vermeiden, es sehr schwer hält, unkontrollierbare Infektion auszuschliessen. Die wichtigste Regel, an deren Einhaltung man sich gewöhnen muss, ist die, keine Gelegenheit zur Bildung und Verbreitung festen Salzes zu geben, indem man alles Gerät während des Nichtgebrauches mit Wasser in Berührung lässt und alle Lösungen und Krystalle des Salzes, die nicht mehr benutzt werden, baldigst in mit Wasser gefüllte Schalen und in das Ausgussbecken befördert, wo sie fortgespült werden. Besonders nachteilig ist, Salzlösungen mit dem Handtuch abzuwischen, da sie in diesem krystallisieren und dann massenhaften Staub geben. Wo Abwischen nötig ist, nimmt man jedesmal frisches Fliesspapier, das nach dem Gebrauch sofort ins Wasser geworfen wird.

50. Die Unsicherheit, welche bei den mikroskopischen Versuchen darin lag, dass der Tropfen an der freien Luft sowohl einer beständigen Verdunstung, wie auch der Infektion durch Staubkeime ausgesetzt war, veranlasste mich zu der Ausbildung eines anderen Verfahrens. Es lag einerseits nahe, die in der biologischen Technik üblichen Einrichtungen der „feuchten Kammer“ oder des „hängenden Tropfens“ zu verwenden, doch sah ich hiervon ab, da die bequeme Zugänglichkeit der Probe dadurch sehr beeinträchtigt worden wäre. Dagegen bot sich in Nachahmung der bakteriologischen Technik ein makroskopisches „Kulturverfahren“ dar, welches Sicherheit mit Bequemlichkeit in solchem Masse vereinigt, dass ich die nachstehenden Versuche fast ausschliesslich nach dieser Methode ausgeführt habe. Die mikroskopische Methode wird daneben ihr Recht für die erste Orientierung immer behalten, und die Anschauung des sichtbaren Wachstums der Krystalle von den Keimen aus ist für die Ausbildung des Beobachters von grösstem Wert; doch sichert die Möglichkeit, die Beobachtungen über eine beliebig lange Zeit auszudehnen, der „Kulturmethode“ ihre Überlegenheit für die endgültige Arbeit.

Das Verfahren besteht darin, dass man die übersättigte Lösung in kleine Proberöhrchen bringt, die mit Gummistopfen verschlossen beliebig lange aufbewahrt bleiben können, das zu prüfende Objekt hineinbringt und nach einiger Zeit, die nach der Beschaffenheit des gelösten Stoffes

von einigen Minuten sich bis zu Stunden ausdehnt, das Vorhandensein oder die Abwesenheit von ausgeschiedenen Krystallen feststellt. Man ermittelt auf diese Weise nicht nur das Vorhandensein der Keime, sondern erlangt auch eine annähernde Schätzung ihrer Anzahl.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende. Durch einige vorläufige Versuche ermittelt man die Konzentration, in welcher die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zwar übersättigt, aber noch nicht labil ist; sie wird in der Folge bei den untersuchten Salzen immer angegeben werden. Die heisse Lösung wird mittels einer Pipette in die Proberöhrchen übertragen, wobei man eine Benetzung des oberen Randes sorgsam vermeiden muss. Dies geschieht leichter, wenn man das untere Rohr der Pipette ziemlich schmal nimmt und es nahe an der Mündung mit drei oder vier Glastropfen versieht, die warzenförmig vorstehen und die Spitze von der Wand des Proberöhrchens fern halten. Da beim Einfüllen wegen der Verdunstung der warmen Lösung sehr oft Krystalle auftreten, bringt man die zur Hälfte gefüllten, offenen Röhrchen mit Hilfe eines metallenen Trägers in ein Bad mit siedendem Wasser, um alle entstandenen Krystalle in Lösung zu bringen und die Flüssigkeit so zu „sterilisieren“. Dazu dienen Träger, die die gleichzeitige Behandlung einer grösseren Anzahl Röhrchen gestatten. Die aus dem Wasserbade genommenen Röhrchen werden alsbald mit dem Gummipropfen verschlossen und sind nach dem Abkühlen, das man erforderlichen Falles durch Einsetzen des Trägers in kaltes Wasser beschleunigen kann, gebrauchsfertig.

51. Zum Arbeiten dient ein Brettchen, das mit Löchern von der Weite der Proberöhren versehen und in schräger Lage unter 45° gegen den Horizont aufgestellt ist. In solcher Lage kann man die Röhrchen sogar tagelang offen stehen lassen, ohne Infektion befürchten zu müssen, da der hineinfallende Staub in der Nähe der Mündung liegen bleibt. Freilich muss man bei der Benutzung eines solchen Röhrchens Sorge tragen, dass von diesem Teile keine Infektion ausgeht; sie macht sich dadurch kenntlich, dass die Krystalle an der Oberfläche entstehen und nicht von den eingebrachten Proben aus.

Die frisch hergestellten Röhrchen sind an dem oberen Teil mit Wassertröpfchen bedeckt, die durch Destillation aus der warmen Lösung dahin gelangt sind. Hierdurch werden in diesem Teile und am Stopfen etwa vorhandene Keime wirksam beseitigt. Nach 24 Stunden ist dieses Wasser verschwunden und wieder von der Lösung aufgenommen. Diese ist dadurch an der Oberfläche verdünnt und kann sich im ungesättigten Zustande befinden. Eine solche Lösung wäre im stande,

aus einer eingeführten Probe, die mit ihr zuerst in Berührung kommt, das feste Salz aufzulösen und so Täuschungen hervorzurufen. Man muss daher Sorge tragen, durch Bewegung des Röhrchens die oberflächliche Verdünnung zu beseitigen (wobei der Stopfen nicht benetzt werden darf), wenn man die Röhrchen bald nach der Herstellung benutzt; später gleicht sich durch Diffusion die Konzentration selbsttätig aus. Eine Krystallisation der im oberen Teile vorhandenen und durch den ersten Beschlag gelösten Krystallkeime kann aus früher (Seite 315) erörterten Gründen nicht stattfinden; es kann höchstens eine metastabile übersättigte Lösung von der Konzentration der Hauptmenge entstehen, wenigstens wenn grössere Temperaturunterschiede ausgeschlossen sind.

52. Um die Probe hineinzubringen, öffnet man das Röhrchen, während man es schräg hält, und lässt die mit einem sterilisierten Platinspatelchen geschöpfte Probe unter momentanem Aufrichten unmittelbar in die Lösung fallen. Dann wird das Röhrchen verschlossen und in fast wagerechter Lage schnell hin und hergedreht, um die Probe zu verteilen; schliesslich wird es ruhig hingelegt. Bei der von mir benutzten Röhrenweite von 8 bis 9 mm bleibt die Flüssigkeit im unteren Teil, ohne bis an den Stopfen zu fliessen, namentlich wenn die Flächen beim Gebrauch etwas fettig geworden sind; nötigenfalls lagert man die Röhrchen unter ganz schwacher Höherstellung des oberen Endes.

Nach einigen Minuten bis zu einer Stunde — die Zeit kann beliebig ausgedehnt werden — beobachtet man das Röhrchen wieder und kann meist ohne Schwierigkeit erkennen, ob Krystalle aufgetreten sind oder nicht, und im ersten Falle auch die Zahl der Krystallisierungsmittelpunkte und damit die der vorhanden gewesenen Keime annähernd zählen. Letzteres ist natürlich nur möglich, wenn nur wenige Keime vorhanden sind; handelt es sich um mehr als zehn oder zwanzig, so erhält man meist zusammenhängende Drusen und kann schon sehr bald nach dem Einsäen das Eintreten reichlicher Krystallisation beobachten.

Sind die Keime sehr wenig zahlreich und gleichzeitig sehr klein, so kann es oft ziemlich lange dauern, bis eine deutliche Krystallisation vorhanden ist. Ein sehr kleines Krystallfragment wächst immer viel langsamer als ein grösseres, und erst wenn es eine gewisse Ausdehnung erreicht hat, wird es schnell grösser.

53. Auf Grund der früher (S. 315) erwähnten Überlegungen, welche sich auf die Beteiligung der Oberflächenenergie am Gleichgewicht beziehen, muss man bekanntlich schliessen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers unter gegebenen Umständen von seiner Zerteilung abhängt, so dass eine Lösung in Bezug auf makroskopische Krystalle

übersättigt sein kann, in Bezug auf sehr kleine dagegen untersättigt. Demnach würde die Grenze der Kleinheit eines Krystals, wenn sie nach der Methode der übersättigten Lösung bestimmt wird, von dem Betrage der Übersättigung abhängen müssen, und es sollte Krystallstückchen geben, welche in einer weniger übersättigten Lösung sich als unwirksam, weil löslich, erweisen, während sie in einer mehr übersättigten Lösung sich vergrössern. Meine Versuche über diese Frage, die naturgemäss eine grosse Vorsicht in der Beurteilung erfordern, sind noch nicht so weit gediehen, dass ich ihre Ergebnisse mitteilen könnte. Die hier berichteten Thatsachen sind durch die Angabe der benutzten Konzentrationen der übersättigten Lösungen hinreichend eindeutig gemacht.

54. Mit Hilfe der „Kulturmethode“ führte ich die Versuche über die aus einer Lösung von Natriumchlorat abzuscheidende Menge festen Salzes weiter. Dazu dienten dünne Platindrähte von 5 cm Länge, die in Glasröhren befestigt und am Ende zu einer Schleife aufgewickelt waren. Alle Schleifen wurden doppelt über einen und denselben Glasstab von 1 mm Durchmesser gewickelt und dann platinirt. Der Tropfen Lösung in einer solchen Schleife wog 0.39 mg.

Es wurde mit einer solchen Schleife, nachdem sie sterilisiert war, ein Tropfen Lösung aufgenommen und verdampft, indem der Draht etwa 2 cm von der Schleife entfernt erhitzt wurde. Man kann das Verschwinden der Flüssigkeit in der Öse sehr deutlich beobachten und nimmt gleichzeitig den Draht von der Flamme fort, lässt ihn einige Augenblicke abkühlen und bringt ihn dann in das geöffnete, schräg gehaltene Gläschen, das in gleicher Stellung in seinen Träger gestellt wird. Je nachdem man das Ergebnis sofort kennen lernen will oder nicht, verfährt man etwas verschieden. Im ersten Falle bewegt man die Platinöse unter gelinder Reibung im unteren kegelförmigen Teile des Röhrchens hin und her und erzielt auf diese Weise, wenn ein Keim vorhanden war, alsbald die Ausscheidung einer Wolke von kleinen Krystallchen, indem durch Zertrümmern der ersten Anschüsse schnell unzählige Keime entstehen. Da hierbei eher die Gefahr einer unbeabsichtigten Infektion droht, die durch das Verfahren selbst schwer erkennbar gemacht wird, so ist es bei entscheidenden Versuchen besser, die Drahtöse ruhig in der Lösung liegen zu lassen und sie erst nach einiger Zeit auf das Vorhandensein von Krystallen, die sich inzwischen aus den Keimen gebildet haben, zu untersuchen.

55. Die Grenze, bis zu welcher nach diesem Verfahren Krystallisation beobachtet werden konnte, lag bei der Verdünnung 8×10^{-7} ,

was bei dem Tropfengewicht von $0.4 \text{ mg } 3.2 \times 10^{-10} \text{ g}$ für das Gewicht des noch nachweisbaren Natriumchlorats ausmacht. Die Zahl ist etwas grösser als die nach der Spatelmethode unter dem Mikroskop gefundene, die 0.6×10^{-10} betrug. Der Grund davon kann in der grösseren Oberfläche der Drahtöse gegenüber dem Spatel zu suchen sein, durch welche ein grösserer Anteil des Natriumchlorats in den adsorbierten und daher unwirksamen Zustand gebracht wird, doch möchte ich noch zögern, den Unterschied als reell anzuerkennen, und begnüge mich mit dem Hinweis, dass beide unabhängig ermittelten Werte von der gleichen Grössenordnung sind und auch mit der durch Verreibung gefundenen Grenze besser als zu erwarten übereinstimmen.

56. Es war oben bemerkt worden, dass der blanke Spatel eine viel niedrigere Grenze gab als der platierte, d. h. dass er mehr Salz brauchte als dieser. Diese Thatsache zeigt, dass ausser der Adsorption auf der Oberfläche des Metalls hier noch eine andere Ursache wirksam ist, welche das Entstehen eines festen Krystals hindert, denn jene ist am platierten Spatel grösser. Wo die Ursache zu suchen ist, habe ich nicht ausfindig gemacht; auch ist der Gegenstand nicht weiter verfolgt worden. Vermutungsweise möchte ich nur bemerken, dass man daran denken kann, dass das Krystallisieren der bis zum labilen Zustande übersättigten Salzlösung, das die Grundlage des Verfahrens ist, auf dem blanken Platin möglicherweise langsamer und ungewisser erfolgt als an der platierten Oberfläche, und dass an ersterer die sehr kleinen Mengen Salz vielleicht in amorphem Zustande sich aus der eingedampften Lösung abzusetzen die Fähigkeit haben.

57. Mit Kalialaun wurden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Verreibungen mit Milchzucker gaben bis *D* 8 reichliche Krystalle nach der Kulturmethode im Proberöhrchen; bei *D* 10 war die Wirkung gering. Doch gelang es nicht, wie beim Natriumchlorat, zu einem unzweifelhaften Ende zu gelangen, da alle weiteren Verreibungen immer einzelne Krystalle hervorbrachten. Die Ursache davon liegt in der weiten Verbreitung des Alauns im Staube, welche schon von Gernez bemerkt worden war, und derzufolge auch frischer Milchzucker, aus der Mitte einer grösseren Menge genommen, sich in geringem Masse alaunhaltig erwies, als er nach der Kulturmethode geprüft wurde. Ganz ebenso verhielt sich eine Reihe von Verreibungen, welche Herr Dr. W. Schwabe in seiner Apotheke hatte darstellen lassen. Die Reibemaschinen befinden sich dort in verschliessbaren Kästen, so dass während der Arbeit der Zutritt von Staub aus dem Raume so gut wie vollkommen ausgeschlossen ist. Trotzdem fand ich dasselbe Bild: bis zu

D 8 reichliche Krystallisation, bei *D* 9 einzelne Krystalle, die bei *D* 10 annähernd in gleicher Menge aufzutreten schienen.

58. Man wird also für Alaun eine ähnliche, nur um zwei oder drei Potenzen weiter gehende Grenze für die mögliche Verdünnung anzunehmen haben, wie die früher gefundene. Trotz der Unsicherheit, die in der Mitwirkung des Staubes liegt, möchte ich es für eine Thatsache halten, dass die Grenze bei kleineren Mengen für Alaun liegt, als für Natriumchlorat. Wie aus den späteren Mitteilungen über Borax und Chlorbaryum hervorgehen wird, giebt es unzweifelhafte Fälle, die sich dem Alaun ähnlich verhalten. Allerdings besteht zwischen diesen Versuchen und denen mit Natriumchlorat noch der weitere Unterschied, dass hier die Verdünnungen mit Milchzucker, beim Natriumchlorat aber mit Quarz hergestellt worden sind.

59. Als die Proben nicht mit einer übersättigten Lösung von Kalialaun, sondern mit einer solchen von Ammoniakalaun gemacht wurden, ergab sich ganz das gleiche Verhältnis. Daraus ist zu schliessen, dass isomorphe Keime bis zu derselben Grenze wirksam sind, wie identische. Ich war zweifelhaft gewesen, ob ich dieses Resultat erwarten dürfte. Denn man wird zugeben müssen, dass sich ein Salz in der Lösung eines isomorphen auflösen wird, selbst wenn die Lösung in Bezug auf dieses gesättigt ist, da erst bei einer bestimmten Konzentration in Bezug auf das neue Ion die Lösung für das andere Salz wieder gesättigt sein kann. Dass dennoch die Krystallisation eintritt, glaube ich so deuten zu müssen, dass unmittelbar bei der Berühring des isomorphen Keims mit der Lösung eine Diffusion des gelösten Salzes in den festen Keim stattfindet, wodurch sich etwas von dem gelösten Salze in krystallinischer Form bildet; geht hernach der Keim in Lösung, so ist doch etwas von dem gelösten Salze bereits krystallinisch vorhanden, und der Keim ist wirksam. Hierbei ist von dem Begriffe der festen Lösungen Gebrauch gemacht, welcher ja bei isomorphen Gemischen seine unzweideutigste Anwendung und Bestätigung gefunden hat.

60. Es war mir von Interesse, den gleichen Versuch mit einem isomorphen Salze anzustellen, dessen beide Bestandteile verschieden von denen in der übersättigten Lösung waren. Dazu dient mir Chromalaun, gegen eine Lösung von Ammoniakalaun, wo sowohl die einwertigen Metalle, Kalium und Ammonium, wie die dreiwertigen, Chrom und Aluminium, verschieden waren. Auch hier fand ich dieselben Verhältnisse wieder und konnte keine Verminderung der Wirkung bemerken.

61. Nach der Methode des Eintrocknens der Lösungen an der Platinöse liess sich der Alaun nicht untersuchen, da die Lösung bei der

Verdampfung in einer etwas über der Zimmertemperatur liegenden Wärme nicht durch einen labilen Zustand geht, sondern dauernd metastabil bleibt, so dass die Flüssigkeit schliesslich zu undeutlichen Krystallen eines wasserärmeren Alauns eintrocknet. Es geht dies schon aus den älteren Versuchen von Löwel¹⁾ hervor und bestätigte sich, als ich versuchte, das beim Natriumchlorat geschilderte Verfahren auf den Alaun anzuwenden. Nicht nur verdünntere Lösungen gaben durchaus keine Reaktion, sondern auch die übersättigten kann man an der Drahtöse eintrocknen, so dass sichtbare Salzkrusten entstehen, ohne dass diese fähig sind, die gewohnte Krystallisation hervorzurufen. Hat man eben die ungeheure Empfindlichkeit der Alaunlösungen (vgl. S. 322) gegen Keime kennen gelernt, so wirkt dieses Verhalten sehr überraschend.

62. Da krystallisierter Kalialaun noch unter 100° schmilzt, so lässt sich erwarten, dass durch Erwärmung die wirksamen Verreibungen sterilisiert werden können. Dies tritt in der That ein; die Verreibung *D5* in Milchzucker begann bei 70° an Wirksamkeit zu verlieren und war bei 75° vollkommen steril.

63. Dieser Zustand hält sich, wie es scheint, beliebig lange; wenigstens war die erwärmt gewesene Probe am folgenden Tage noch ebenso unwirksam. Als sie aber in der Reibschale nur kurze Zeit gerieben worden war, hatte sie ihre Wirksamkeit wieder angenommen, auch ohne dass etwas von wirksamer Substanz absichtlich hinzugesetzt worden wäre. Es lag dies natürlich an dem Vorkommen des Alauns im Staube der Laboratoriumsluft: ein einziger Keim, der in die Reibschale fällt, genügt, um die ganze sterilisierte Alaunmenge wieder zu beleben, d. h. in Krystalle zu verwandeln.

64. Die Temperatur der Sterilisierung ist bei Kalialaun in Substanz höher, als in der Milchzuckerverreibung. So habe ich bei einer auf 93° erwärmten Probe, die ich mit Hilfe eines frisch gezogenen Glasfadens in die übersättigte Lösung übertrug, noch Wirkung gefunden. Bei 100° war sie indessen gleichfalls völlig verschwunden.

65. Eine sehr merkwürdige Thatsache ist, dass bei verwitterbaren wasserhaltigen Salzen das Verwitterungsprodukt die Krystallisation ebenso bewirkt wie das krystallisierte Salz desselben, dessen Pseudomorphose es ist. Dies ist schon früh bemerkt worden; beim Glaubersalz, mit dem bezüglich der Übersättigung mehr experimentiert worden ist als mit irgend einem anderen Stoff, und bei dem die enorme Verbreitung

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 43, 405 (1855).

von Glaubersalzkeimen im Staube, namentlich der Städte, nachgewiesen worden ist, konnte ja immer der Einwand gegen die Keimtheorie gemacht werden, dass Glaubersalz an der Luft verwittert und daher im Staube das Salz $Na_2SO_4 + 10H_2O$, bezüglich dessen die Lösungen übersättigt sind, gar nicht vorhanden ist. Es ergab sich, dass auch das verwitterte Glaubersalz die Krystallisation bewirkt, aber nur so lange, als es nicht einer Temperatur von 34° ausgesetzt gewesen war: dann wurde es unwirksam. Diese Temperatur ist die, bei welcher das krystallisierte Glaubersalz in seinem Krystallwasser schmilzt und daher im festen Zustande überhaupt nicht existiert.

Dieser Umstand hatte de Coppet¹⁾ veranlasst, besondere Modifikationen des wasserfreien Natriumsulfats anzunehmen, von denen die eine gegen die übersättigten Lösungen wirksam ist, die andere nicht. Die Erscheinung ist indessen allgemein; schon Violette hatte nachgewiesen²⁾, dass sich beim Magnesiumsulfat ganz dieselben Verhältnisse zeigen, nur liegt die tödliche Temperatur für dieses Salz bei 108° , entsprechend seinem Verhalten im krystallisierten Zustande. Auch ich habe mich vielfach von der Allgemeinheit dieser Thatsache überzeugt; verwitterter Alaun und Borax wirken ebenso wie frischer.

66. Chromalaun, der an trockener Luft unter Verlust seines halben Krystallwassers in ein violettblaues Pulver übergeht, wurde mit Milchzucker verrieben, um zu sehen, ob vielleicht der wirksame Stoff nur in Spuren vorhanden war; in solchem Falle hätte die Wirksamkeit viel früher aufhören müssen als bei dem unzersetzten Stoffe. Als Flüssigkeit zum Einsäen benutzte ich nicht eine übersättigte Chromalaunlösung, da diese wegen ihrer dunklen Farbe schlecht zu beobachten ist, sondern eine Lösung von Ammoniakalaun, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Empfindlichkeit einer übersättigten Lösung gegen isomorphe Keime ganz dieselbe ist wie gegen die Keime desselben Salzes, das in der Lösung vorhanden ist. Es ergab sich, dass der verwitterte Chromalaun ganz ebenso wirksam war wie der nicht leicht verwitternde Kalialaun, von dem aus frischen Krystallen die Verreibungen bereitet waren.

67. Ich habe noch nicht die Zeit gefunden, festzustellen, in wie weitem Umfange auch andere Pseudomorphosen, ausser denen, die durch blosse Verwitterung entstanden sind, die Fähigkeit haben, übersättigte Lösungen der Mutterstoffe zum Krystallisieren zu bringen, und beschränke meine Betrachtungen daher zunächst auf die einfachen Ver-

¹⁾ Compt. rend. 73, 1324 (1871).

²⁾ Ann. école norm. sup. 3, 251 (1866).

witterungspseudomorphosen. Hier kann man die Gesamtheit der That-sachen dahin zusammenfassen, dass Umwandlungsprodukte, deren Bildung ohne zwischenliegende Verflüssigung (bez. Verdampfung) des ursprünglichen Stoffes entstanden sind, immer sich wirksam erweisen. Wendet man den Satz, dass Krystallisation nur durch den fraglichen Stoff in fester Gestalt selbst bewirkt werden kann, auf diesen Fall an, so muss man schliessen, dass auch z. B. im verwitterten Glaubersalz noch eine gewisse Menge unverwitterten Salzes bestehen muss, die nicht verwittern kann. Bei Gelegenheit seiner oben erwähnten Versuche hat de Coppet gezeigt, dass auch nach sehr langem Verweilen im trockenen Vakuum das verwitterte Glaubersalz seine Wirksamkeit behält, also noch Spuren des krystallisierten Salzes unzersetzt beigemischt enthält.

68. Dies führt auf einen merkwürdigen Satz, der sich aus der bisherigen Lehre vom chemischen Gleichgewicht, soviel ich sehen kann, nicht hat ableiten lassen, nämlich, dass, so lange es sich um mehrere feste und gasförmige Phasen handelt, die Menge einer einmal vorhandenen festen Phase nicht null werden kann. Ob die Erscheinung so aufzufassen ist, dass sie in der entstehenden zweiten Phase eine feste Lösung der ersten bildet, deren Konzentration nach bekannten Gesetzen allerdings nicht auf absolut null gebracht werden kann¹⁾, oder um einen andern Umstand, ist jetzt noch nicht zu erörtern, sondern kann erst durch eingehendere Versuche entschieden werden.

69. Ähnliche Betrachtungen sind auch in Bezug auf die von Carey Lea²⁾ beobachteten Zersetzung anzustellen, welche beim längeren Verreiben fester Stoffe eintreten. Angesichts der erwähnten Arbeiten wäre zu erwarten, dass alsbald durch die Verreibung der vorhandene wirksame Stoff der Zersetzung anheimfallen müsste. Dies mag wirklich teilweise stattfinden, wenigstens bei einigen Salzen; doch wird man auch hier annehmen können, dass, wenn nicht ein flüssiges Zersetzungprodukt auftritt, die Menge des ursprünglich vorhandenen Stoffes in einer endlichen Menge der Zersetzungprodukte nicht null werden kann.

¹⁾ Dann müsste man den Schluss ziehen, dass jene erste Phase in der zweiten unter Beibehaltung der Eigenschaften, die sie als fester krystallisierter Körper hat, gelöst ist. Dieser Schluss lässt sich prüfen, indem man sich überzeugt, dass in Fällen des Zusammenkrystallisierens nicht isomorpher Körper, wie solche von Lehmann vielfach studiert und beschrieben sind, der aufgenommene Fremdkörper noch seine überkaltete Schmelze oder übersättigte Lösung zum Krystallisieren zu bringen vermag.

²⁾ Phil. Mag. 37, 470 (1894).

70. Kalium-Natriumtartrat oder Seignettesalz gab sehr unzweideutige Erscheinungen. Da ich durch die inzwischen gemachten Erfahrungen gewarnt worden war, brachte ich, als ich zur Herstellung der Verreibungen schritt, nur die für die erste Verreibung erforderliche Menge von einem Centigramm des Salzes ins Laboratorium (die Verreibungen wurden ausnahmsweise im Verhältnis 1 : 100 hergestellt), und stellte die Reibschale auf eine dicke Glasplatte von 50 cm Seitenlänge, deren Oberfläche mit Glycerin überzogen war, um alle aus der Reibschale sich entfernenden Stäubchen abzufangen und festzuhalten. Zwischen je zwei Verreibungen wurde die Reibschale sorgfältig ausgewaschen und mit frischem Filtrerpapier, das sofort in Wasser geworfen wurde, getrocknet. Alles sonst gebrauchte Gerät wurde entweder für jeden Versuch neu genommen, oder durch Abwaschen sterilisiert. So erhielt ich auch ein ganz unzweideutiges Ergebnis: *D* 8 war deutlich und in jedem Falle wirksam, *D* 10 und *D* 12, sowie alle weiteren Verreibungen, waren ausnahmslos unwirksam.

Die geeignete übersättigte Lösung bestand aus 140 Teilen des Salzes auf 100 Teile Wasser. Sie trocknet bei Zimmertemperatur bei einem Schutz zu einer firnisartigen Masse ein, die bei der Berührung mit einem Krystall sich nur überaus langsam umwandelt.

71. Borax lässt sich sehr leicht übersättigen. Eine Lösung aus 40 Teilen Salz in 100 Teilen Wasser ist sowohl in Bezug auf das gewöhnliche Salz mit 10 Wasser übersättigt, als auch bezüglich des oktaëdrischen Borax mit 7 Wasser. Doch ist sie für das erste, schwerlösliche Salz metastabil, für das andere, weit löslichere, bereits labil. Es ist das ganz dasselbe Verhältnis, wie bei den beiden Hydraten des Natriumsulfats. Demgemäß scheidet die genannte Lösung langsam Krystalle von oktaëdrischem Borax aus, bleibt aber für den gewöhnlichen stark übersättigt.

72. Bei der Herstellung der Verreibungen war ich noch nicht auf die erforderlichen Vorsichtsmassregeln aufmerksam geworden, und prüfte jede einzelne unmittelbar nach der Fertigstellung mittels der Kulturmethode. Dabei habe ich ein unkontrolliertes Hineinkommen von Borax in meine Pulver nicht vermieden, und es ergab sich scheinbar eine Verdünnungsmöglichkeit bis auf *D* 17. Da diese Zahl so weit von den anderen abwich, bat ich Herrn Dr. W. Schwabe um die Herstellung von Boraxverreibungen in seiner Offizin. Das Ergebnis war, dass *D* 7 noch wirksam war, die höheren Verreibungen dagegen nicht. Eine Wiederholung des Versuches unter Beobachtung der eben (§ 70) geschilderten Vorsichtsmassregeln ergab als Grenze den gleichen Wert.

73. Borax, der auf dem warmen Ofen bei Temperaturen, die sicher zeitweilig 60° überschritten, verwittert war, erwies sich als wirksam. Ich habe nicht ermittelt, bei welcher Temperatur seine Wirksamkeit aufhört.

74. Chlorbaryum, von dem mir gleichfalls Herr Dr. Schwabe Verreibungen anfertigen liess, gab bei *D*8 deutliche, bei *D*9 etwas zweifelhafte Wirkung. Als Versuchslösung diente eine von 50 Teilen des krystallisierten Salzes auf 100 Wasser. Obwohl sie verhältnismässig schwach übersättigt ist — die gesättigte Lösung enthält 42 Teile Salz bei 20° — so scheint sie sich doch bereits im labilen Gebiete zu befinden, oder ihm nahe zu stehen, denn ich konnte Krystallisation selbst durch Reiben mit einem nassen Platindraht hervorrufen, wenn auch erst nach längerer Zeit. Unter Vorbehalt gebe ich als Grenze für die Wirkung der Verreibungen *D*9 an; über das Verhalten der Lösungen sei folgendes bemerkt.

Beim Einsäen von Keimen krystallisiert die übersättigte Lösung verhältnismässig langsam aus. Krystallisation wird ferner durch fremde Stoffe sehr leicht hervorgerufen; so fand ich beispielsweise keine Probe von Baryumsulfat, welche nicht nach einigen Stunden Krystalle erzeugt hätte, und selbst Abdampfen des Sulfats mit überschüssiger Schwefelsäure konnte ihm die Wirkung nicht nehmen. Doch trat hier die Krystallisation oft erst nach Stunden, in einem Falle sogar erst am folgenden Tage ein. Dass es sich nicht um zufällig hinzugekommene Keime handelte, ging daraus hervor, dass die Krystalle auf dem Baryumsulfat sassen, und nicht auf der Oberfläche der Lösung; diese befand sich zudem in einem horizontal gelegten Proberöhrchen, das mit einem Gummistopfen verschlossen war.

75. Zur Warnung vor möglichen Irrtümern auf diesem wenig bekannten Gebiete will ich berichten, dass ich die eben erwähnten Versuche mit Baryumsulfat in der Absicht angestellt hatte, mich von der Bildung einer gewissen Menge Baryumchlorid durch Eindampfen von Salzsäure über Baryumsulfat zu überzeugen. Gemäss dem durch energetische Betrachtungen sehr wahrscheinlich gemachten Satze, dass alle Stoffe, welche unter gegebenen Verhältnissen in einem homogenen Gebilde möglich sind, auch wirklich sich bilden, wenn auch oft nur in verschwindend geringer Menge, erwartete ich diese Bildung, und gedachte das ausserordentlich empfindlich analytische Mittel, das in den geschilderten Verhältnissen liegt, zum Nachweis des Vorhandenseins zu benutzen. Der Versuch gelang auch in der That jedesmal; doch zeigt die oben geschilderte Erfahrung, wie notwendig es ist, in jedem Falle sich durch

den Gegenversuch von der Bündigkeit der zu ziehenden Schlüsse zu überzeugen.

76. Es wird zum Schlusse dieser aphoristischen Mitteilungen nicht überflüssig sein, auf die analytische Bedeutung der Erscheinungen hinzuweisen. Seit der Erkenntnis der wahren Ursache der Krystallisation der übersättigten Lösungen haben die Forscher, die in dem Gebiete experimentiert haben, insbesondere Violette, Gernez und Lecocq de Boisbaudran, nicht versäumt, auf die analytische Verwendbarkeit dieser Auslösungsvorgänge hinzuweisen. Doch hat eine wirkliche Anwendung, vielleicht mit Ausnahme des Nachweises von einigen Salzen im Staube, nicht stattgefunden; sie ist in der That von einigen Umständen abhängig, die klar erkannt sein müssen, bevor von einer sicheren Anwendung die Rede sein kann.

Liegt die zu untersuchende Probe in Gestalt eines festen Körpers vor, so ist die Frage, ob ein bestimmter Stoff, von dem man eine übersättigte Lösung herstellen kann, vorhanden ist, leicht zu beantworten, und die oben geschilderten Messungen zeigen, dass man sicher Mengen bis zu einem Hunderttausendstel Milligramm erkennen kann. Das ist ungefähr die Grenze der empfindlichsten spektralanalytischen Reaktionen, und man hat hier den Vorteil einer sehr viel grösseren Mannigfaltigkeit der unterscheidbaren Stoffe.

Muss der zu untersuchende Stoff erst aus einer Lösung abgeschieden werden, so hängt die Möglichkeit des Erkennens davon ab, dass man ihn in eine Verbindung überführt, die beim Verdampfen unter den eingehaltenen Verhältnissen durch ein Stadium geht, das bezüglich der fraglichen Verbindung im festen Zustande labil und nicht nur metastabil ist. So würde man beispielsweise die Gegenwart des Natriums in einer Probe durch Überführen in das Sulfat und Abdampfen bei mittlerer Temperatur nicht nachweisen können. Denn eine Natriumsulfatlösung wird erst bei -8° labil; bei höherer Temperatur giebt sie entweder das Salz mit $7H_2O$, oder das wasserfreie Salz, die beide auf Lösungen nicht wirken, die für gewöhnliches Glaubersalz übersättigt sind. Natriumchlorat wäre dagegen eine geeignete Form, da dessen wässrige Lösung beim Eindampfen durch das labile Stadium geht.

77. Wegen der Wirkung der isomorphen Stoffe verhalten sich gewisse Lösungen wie Gruppenreagentien; so ist besonders eine Alaunlösung ein Hilfsmittel zur Erkennung der Sesquioxide wie der Metalle der Kaliumgruppe. Es lässt sich absehen, dass man solche Gruppenreaktionen mit Einzelreaktionen derart zusammenstellen kann, dass schliesslich eine Kennzeichnung jedes besonderen Elements gelingt.

78. Ein ausserordentlich empfindliches Hilfsmittel zur Erkennung des Isomorphismus ist in den Auslösungserscheinungen gleichfalls gegeben. Und zwar ist man hier ganz sicher gegen Täuschungen durch Winkelähnlichkeiten geschützt. Die Frage, ob die Definition des Isomorphismus auf diesem Wege mit dem insbesondere von Retgers hervorgehobenen Kriterium, der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, übereinstimmende Ergebnisse zeigen wird oder nicht, glaube ich bejahend beantworten zu dürfen, da zufolge der oben (S. 323) gegebenen Auffassung die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, die Voraussetzung dafür ist, dass ein Krystall auf die übersättigte Lösung eines isomorphen Salzes auslösend wirkt.

79. Auch habe ich mich überzeugt, dass nicht nur, wie schon seit langer Zeit festgestellt worden war, übersättigte Salzlösungen durch isomorphe Krystalle zum Erstarren gebracht werden, sondern auch überkaltete Schmelzen. Meta-Chlornitrobenzol lässt sich bis auf Zimmertemperatur leicht überkalten, ohne zu erstarren; es erstarrt augenblicklich bei Berührung mit einem Glasfaden, der noch so leise an einem Krystall von festem *m*-Bromnitrobenzol gestrichen worden ist. Dagegen ist das isomere *p*-Chlornitrobenzol auch in grösseren Stücken ohne jede Wirkung, und ebenso *p*-Bromnitrobenzol.

Leipzig, Physiko-chemisches Laboratorium,
Februar 1897.
