

und leitet Wasserdampf ein, wobei sich das Amin schon im Kühler in schillernden Blättchen abscheidet; nach dem Abpressen auf Ton schmilzt die Verbindung bei 149° und ist analysenrein.

0.0963 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.20, H 7.15.

Gef. » 85.22, » 7.31.

In organischen Lösungsmitteln ist die Base, die mit dem Ausgangsprodukt y. isomer ist, spielend leicht löslich, von kaltem Wasser wird sie kaum, von heißem nicht unbeträchtlich aufgenommen.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und im Gegensatz zum salzauren Anthrapyridin farblos. Es schmilzt bei 229°.

Daß die Reduktion den Pyridinkern angegriffen hat, folgt aus der sekundären Natur der Base: sie bildet mit Leichtigkeit eine Nitrosoverbindung, die sich in Wasser sofort fest abscheidet, leicht in Alkohol, weniger leicht in Ligroin löst und aus letzterem Lösungsmittel in prachtvollen, goldgelben Blättchen vom Schmp. 129° krystallisiert.

0.1268 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. N 13.21. Gef. N 13.23.

200. F. Haber: Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Preuß. Akademie am 30. März 1922; eingegangen am 10. April 1922.)

Überlegungen, die den krystallisierten und amorphen Zustand betreffen, brauchen als Grundlage ein Unterscheidungsmerkmal. Die Unterscheidungsmerkmale haben mit dem Stande der wissenschaftlichen Entwicklung gewechselt. Dem heutigen Stande entspricht es, daß die Fähigkeit, Röntgen-Strahlen-Interferenzen zu geben, als Unterscheidungsmerkmal benutzt wird. Auch versagen die länger bekannten optischen Merkmale bei den kleinsten Krystallen, um die es sich bei dieser Mitteilung handelt. Die Beobachtung der Röntgen-Strahlen-Interferenzen erfolgt zweckmäßig nach der für kleine wesensgleiche und völlig ungeordnete Krystalle von Debye und Scherrer¹⁾ ent-

¹⁾ Physik. Ztschr. 17, 277 [1916]; 18, 293 [1917]. Man vergl. Scherrers Aufsatz: Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen in Zsigmondys Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 387 ff. Leipzig 1920.

winkelten photographischen Methode. Die Grenzen ihrer Anwendung sind durch drei Bedingungen gezogen: Die Gitterkonstante darf nicht kleiner sein als die halbe Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlen, wenn Interferenzen erscheinen sollen. Sie darf auch nicht sehr viel größer sein, wenn nicht die lichtstarken ersten Ordnungen nach dem Durchstoßpunkt der Strahlen hin zu einem schwer auflösbaren Haufen zusammengedrängt werden sollen. Vor allem aber muß das zur Beobachtung benutzte Material nach seiner gittermäßigen Beschaffenheit in sich gleichartig sein. Den beiden ersten Bedingungen kann man sich weitgehend in den praktischen Fällen anpassen. Die dritte liefert eine Begrenzung, auf die am Schlusse noch einmal einzugehen sein wird.

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Mitteilungen bot die Beobachtung einiger Papierfilter, auf denen Hr. Otto Hahn Eisen-niederschläge im Gange von Versuchen über Adsorptionsscheinungen mit radioaktiven Stoffen hergestellt hatte. Die Niederschläge, die durch Fällung von Ferrisalz-Lösungen entstanden und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet waren, erschienen krümlich. Aus Eisenhydroxyd-Sol ausgeflocktes Gel hingegen war nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf dem Papierfilter lackartig und deswegen, nach dem Augenschein zu schließen, im Gegensatz zu dem gefällten Produkt kolloidal. Diese Auffassung, die auch der üblichen Meinung entsprach, war mit den Beobachtungen von Hrn. Hahn über das Adsorptionsverhalten und seine Veränderung beim Vorgange des Alterns nicht recht im Einklange. Auch widerstrebt sie den Anschauungen, die ich selbst von dem Vorgange der Bildung eines Kolloids hegte. Einige Überlegungen und Versuche führten dann zu dem im Folgenden dargestellten Bilde. Dabei wird von dem Adsorptionsverhalten der Stoffe abgesehen. Hr. Otto Hahn wird bei Mitteilung seiner Beobachtungen auf den Zusammenhang mit den hier entwickelten Vorstellungen eingehen¹⁾.

Krystallisierte oder amorphe, feste Massen entstehen durch Überschreitungsvorgänge. Bei der Fällung eines Niederschlages aus der wässrigen Lösung wird eine gewisse Art von Molekülen durch den chemischen Eingriff in einem Betrage hervorgebracht, der ihre Löslichkeit überschreitet. Solche Moleküle werden bei der Fällung einer Eisensalz-Lösung mit Ammoniak beispielsweise aus Eisenhydroxyd bestehen. Hinsichtlich ihres Verhaltens machen wir die Annahme, die von Smoluchowsky²⁾ im

¹⁾ Man vergl. Fajans und v. Beckerath, Ph. Ch. 97, 478 [1921].

²⁾ Physik. Ztschr. 17, 557 [1916].

Anschluß an Zsigmondy bei seinen Überlegungen über die Bildung von Solen benutzt hat. Wir stellen uns nämlich vor, daß ihrer zwei aneinander haften, sobald sie durch die kinetische Energie der Wärme sich auf einen gewissen Abstand genähert haben. Die Annäherung eines dritten wird dessen Festhaften an den beiden ersten zur Folge haben, und so wird es mit dem vierten und weiteren Molekülen gehen¹⁾. Auf diese Weise entstehen Molekülhaufen, die sich in gleicher Art untereinander vereinigen und bei genügender Größe sichtbare und ausfallende Flocken darstellen. Die maßgebliche Häufungsgeschwindigkeit hängt davon ab, in welchem Maße die Dichtigkeit der in Frage kommenden Moleküle die Löslichkeit überschreitet und wie groß die Beweglichkeit der Moleküle in der Flüssigkeit ist, in der sie zur Ausscheidung kommen.

Aber diese Betrachtungsweise ist offenbar nicht ausreichend. Man sieht das sofort daran, daß sie bei v. Smoluchowsky für die Entstehung von Solen sich anwendbar erweist, während sie hier für die Erklärung der Bildung eines amorphen Niederschlags benutzt wird. Eisenhydroxyd-Sol und Eisenhydroxyd-Niederschlag sind aber Gebilde, die im Aussehen, im Adsorptionsverhalten und auch im chemischen Verhalten ausgeprägte Unterschiede besitzen. Auch bleibt undeutlich, warum der Niederschlag eines Stoffes in amorpher, der des anderen in krystallisierter Form fällt. Offenbar kommt es nicht allein darauf an, daß die über die Löslichkeitsgrenze hinaus gebildeten Moleküle sich zusammenhäufen, sondern maßgeblich ist, welches Schicksal das Haufenwerk weiter erfährt. Je größer die Häufungsgeschwindigkeit ist, um so unregelmäßiger werden die Bestandteile des Haufens zusammengelagert sein, weil ihre Lagerung lediglich nach dem Zufall erfolgt. In einer solchen Anordnung wird der Haufen aber nicht verharren, sondern er wird unter Verlust von freier Energie einer Gleichgewichtslage zustreben, bei der er eine geordnete gittermäßige Anordnung besitzt. Die Geschwindigkeit, mit der der Haufen in die gittermäßige Anordnung übergeht, wollen wir die Ordnungsgeschwindigkeit nennen. Ihr Wettbewerb mit der Häufungsgeschwindigkeit bedingt das Ergebnis des Vorganges.

Um die Rolle der beiden wettbewerbenden Geschwindigkeiten zu übersehen, empfiehlt es sich, zunächst eine andere Über-

¹⁾ Diese Zusammenhäufungen finden auch statt, wenn die Löslichkeitsgrenze nicht überschritten ist. Aber in diesem Falle wird der Häufungsvorgang alsbald wieder rückgängig.

schreitungs-Erscheinung zu betrachten, bei welcher nur die Ordnungsgeschwindigkeit maßgeblich ist. Diese finden wir in der Unterkühlung einer Schmelze. Unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete verdanken wir in erster Linie Tammann¹⁾ und seinen Schülern. Die unterkühlte Schmelze eines einheitlichen chemischen Stoffes stellt einen mächtigen, ungeordneten Haufen seiner Moleküle dar, dessen weiteres Schicksal von der Ordnungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Über den Ordnungsvorgang können wir eine Reihe von Angaben machen. Zunächst ist uns seine Energie bekannt, die wir die Erstarrungswärme (oder Schmelzwärme) nennen. Sodann wissen wir, daß der Ordnungsvorgang, d. h. die Krystallisation der Masse, bei günstig gelagerten Fällen in zwei verschiedene Vorgänge aufgelöst werden kann, nämlich in den der Keimbildung und in den des Keimwachstums. Schöne, von Tammann durchgemessene Beispiele haben uns davon unterrichtet, daß bei vielatomigen Molekülen, an denen die organische Chemie bekanntlich besonders reich ist, die Keimbildung oft erst weit unter dem Schmelzpunkte mit ansehnlicher Geschwindigkeit stattfindet, und daß bei dieser tiefen Temperatur die Keime nur langsam wachsen können. Erhitzt man dann von der Temperatur der Keimbildung bis dicht unter den Schmelzpunkt, ohne diesen selber zu erreichen, so beobachtet man, daß die vorher unsichtbaren Keime sichtbar werden, indem sie sich vergrößern, und daß durch ihr rasches Weiterwachstum die ganze Masse in eine Krystallmasse übergeht.

Dieses eigenartliche Verhalten können wir in folgender Weise verstehen: In dem ungeordneten Molekülaufen liegen die einzelnen Moleküle auch unterhalb des Schmelzpunktes nicht fest. Die Kräfte, welche sie gegenseitig aufeinander ausüben, sind bestrebt, sie in die gittermäßige Anordnung zu verschieben, bei der die potentielle Energie ein Minimum ist²⁾. In der dichten Häufung, in die sie zusammengedrängt sind, ist die Auswirkung dieser molekularen Kräfte um so stärker behindert, je sperriger die Moleküle sind. Die Wärmebewegung erleichtert den Ordnungsvorgang durch molekulare Stöße von geeigneter Stärke und Richtung, solange sie nicht einen zu-

¹⁾ Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903. Aggregatzustände, Leipzig 1922.

²⁾ Auf Tammans (Ph. Ch. 85, 273 [1913]) weitergehende Unterteilung der Energieänderung beim Krystallisieren in einen größeren Anteil, der auf die Lageänderung der Teile des Einzelmoleküls zueinander entfällt, und einen kleineren, der der Ordnung dieser veränderten (anisotrop gewordenen) Moleküle zum Gitterverband zugehört, sei hingewiesen.

hohen Betrag annimmt. Sobald sie zu stark wird, zerstört sie die regelmäßige Anordnung, indem sie die geordnete Molekülgruppe zum »Schmelzen« bringt. Die Stabilität der ersten geordneten Moleküllaggregate, die nur wenige Moleküle umfassen, verlangt eine Temperatur, die merklich, ja sehr erheblich unter dem Schmelzpunkt der Massenkristalle gelegen ist, weil diese ersten Aggregate einen erheblich unfesteren Verband darstellen als die Massenkristalle. Man erkennt das leicht daran, daß sich die Aufbau-Eigenschaften der Krystalle mit Hilfe von anziehenden und abstoßenden Kräften wiedergeben lassen, von denen die anziehenden mit der Entfernung langsamer abnehmen als die abstoßenden. Die abstoßenden Kräfte wirken demgemäß nicht über die Nachbarmoleküle hinaus, die anziehenden hingegen machen sich noch in großem Abstande fühlbar und bedingen darum bei Massenkristallen eine Verfestigung des Verbandes der Moleküle, die bei einer kleinen geordneten Molekülgruppe fehlt. Ist die Energie der Gitterbildung aus einer willkürlichen Anzahl n unendlich weit getrennter Moleküle U , so ist diese Größe der Zahl n nicht einfach proportional, sondern der Wert $\frac{U_n}{n}$ ist für kleine Werte von n merklich geringer als für große. Dementsprechend haben die kleinen geordneten Moleküllaggregate höheren Dampfdruck, höhere Löslichkeit und tieferen Schmelzpunkt als die Massenkristalle.

Die Thermodynamik drückt das dahin aus, daß die freie Grenzflächen-Energie der festen Phase bei gegebener Masse und Temperatur um so größer ist, je kleiner ihre Teilchen sind. Indem sie die Teile der festen Phase idealisiert als Kugeln betrachtet und ihnen eine Grenzflächen-Spannung gegen die umhüllende und unterkühlte Schmelze beilegt, deren Zahlenbetrag freilich sich unabhängiger experimenteller Feststellung entzieht, ergibt sich weiter, daß winzige Aggregate der Wärmebewegung erst widerstehen und demgemäß erst beständig sind, wenn die Bedingung erfüllt ist¹⁾:

¹⁾ J. J. Thomson, Applications of Dynamics, London 1888, S. 251 ff.; Pawlow, Ph. Ch. 65, 1 [1909]; Tammann, Z. a. Ch. 110, 167 [1920]; Meißner, Z. a. Ch. 110, 169 [1920]; Born und Stern, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1919, 901. Diese letztergenannte Arbeit macht eingangs den begrifflichen Zusammenhang der Tammanschen Aufteilungsarbeit mit der spezifischen Energie der Oberfläche völlig klar. Die Idealisierung zur Kugel ist von untergeordneter Bedeutung. Der Wert $\frac{2}{r d}$ ist der Differentialquotient $\frac{dO}{dM}$, wo dO die Änderung der Oberfläche bei der Änderung dM

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2S}{r q d} \dots \dots \dots \quad (1)$$

Hier ist $\frac{\Delta T}{T}$ der Bruchteil der Schmelztemperatur T für Massenkristalle des betrachteten Stoffes in absoluter Zählung, um den man hinuntergehen muß, damit die feste Phase in Gestalt von Kugelchen vom Radius r mit der Schmelze im (labilen) Gleichgewicht ist. Bei der um ΔT unter dem »Massenschmelzpunkt« gelegenen Temperatur schmelzen die Krüppelchen des Stoffes mit kleinerem, wachsen die mit größerem Radius als r. S bedeutet die Grenzflächenspannung oder, besser ausgedrückt, die spezifische freie Energie der Grenzfläche (Kugelchen gegen unterkühlte Schmelze), q die Schmelzwärme und d die Dichte der festen Phase. Die eine wie die andere Betrachtungsweise machen danach zunächst die Notwendigkeit der Unterkühlung für die Beständigkeit der ersten geordneten kleinsten Moleküllaggregaten einleuchtend. Das Beständigkeitsgebiet, d. h. der Temperaturbereich, in welchem die kleinsten möglichen geordneten Moleküllaggregaten nicht schmelzen, sondern wachsen, reicht von den tiefsten Temperaturen bis zu dem »Spuren-Schmelzpunkt« T_r , dessen Abstand ΔT_r vom Massenschmelzpunkt T durch die Gleichung (1.) ausgedrückt wird, wenn man für r den Radius der kleinsten möglichen Aggregate des Stoffes setzt. Im Beständigkeitsgebiet wächst, wie ohne weiteres einleuchtet, das spontane Krystallisationsvermögen Tammanns mit zunehmender Temperatur, weil die zunehmende Wärmebewegung die Bildung der kleinsten geordneten Aggregate wie ihr Wachstum zu größeren Keimen befördert. Jenseits des Spuren-Schmelzpunktes im Intervall ΔT_r haben wir Ostwalds metastabiles Gebiet vor uns. Der Wert der spontanen Krystallisationsgeschwindigkeit sollte beim Eintritt in dieses Gebiet am Spuren-Schmelzpunkt plötzlich auf Null sinken. Tatsächlich ist die Erscheinung, wie Tammanns Schüler Othmer¹⁾ gezeigt hat, eine andere. Das spontane Krystallisationsvermögen sinkt mit steigender Temperatur von seinem Höchstwert sehr rasch, aber keineswegs in einem Sprunge auf Null, sondern erreicht den Nullwert erst beim Massenschmelzpunkt. Die Thermodynamik gibt die Begründung durch die Schwankungen der freien Energie. Die kleinsten geordneten Aggregate sind

der Masse bedeutet. Demzufolge bedeutet r, wenn man Würfel statt Kugeln betrachtet, die halbe Kante, bei Lamellen mit quadratischer Basis und einer Dicke, die $1/4$ der Basiskante ausmacht, die Dicke u. ä. m.

¹⁾ Z. a. Ch. 91, 209 [1915].

im Intervall ΔT_r nur im Mittel unbeständig. Schwankungen der freien Energie von ausreichender Größe und Dauer bedingen, daß einzelne kleinste, geordnete Aggregate dem Rückzerfall in ungeordnete Moleküle entgehen und sich zu größeren Keimen auswachsen. Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges nimmt, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, ganz außerordentlich stark mit zunehmender Entfernung von T und Annäherung an T_r ab. Eine quantitative Durchrechnung steht aus. Auch ohne dieselbe ist der enge Zusammenhang des Spurenschmelzpunkts mit dem Maximum des spontanen Krystallisationsvermögens so augenscheinlich, daß wir sie — wenigstens näherungsweise — einander gleich setzen dürfen. Das »Schmelzintervall« ΔT_r , in welchem der Schmelzpunkt vom Radius r abhängt, ist dann ungemein groß. So haben wir nach Tammann¹⁾ für Betol $T = 366$, ferner $T_r = 293$ und $q = 18.0 \text{ g/cal}$ oder $75 \cdot 10^7 \text{ erg}$. Daraus ergibt sich, wenn wir die Dichte näherungsweise zu eins setzen, $\frac{S}{r} = 7 \cdot 10^7$ und wenn wir r z. B. zu $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ schätzen, folgt weiter für die spezifische freie Grenzflächenenergie S ein Wert in der Nähe von 23 erg , der in der Größenordnung anderen bekannten Oberflächenspannungen entspricht.

Die Vorgänge der Niederschlagsbildung und der Solbildung sind von dem geschilderten Verhalten der unterkühlten Schmelze in erster Linie dadurch verschieden, daß der Zustand der Zusammenhäufung nicht durch das Wesen der Sache von Haus aus mit einem festen Höchstwert gegeben ist, sondern daß wir die Häufungsgeschwindigkeit größer oder kleiner machen können, indem wir die Löslichkeitsgrenze stärker oder schwächer, auf einmal oder schrittweise überschreiten. Häufungsgeschwindigkeit und Ordnungsgeschwindigkeit können sich danach je nach Umständen überholen. Dementsprechend wird bei gleicher Temperatur der gittermäßig geordnete oder amorphe Zustand fallweise begünstigt sein. Für die Energie des Ordnungsvorganges ist hier maßgeblich die Wärme, die bei der Krystallisation aus übersättigter Lösung frei wird. Für die Entstehung der ersten geordneten Aggregate, ihre Beständigkeit gegen Rückzerfall und ihr Wachstum gelten dieselben Gesichtspunkte, wie für die entsprechenden Vorgänge in der Schmelze. An die Stelle des Temperaturintervalls ΔT_r , welches das Beständigkeitsgebiet der kleinsten möglichen geordneten Aggregate von dem Massenschmelzpunkt trennt,

¹⁾ Ph. Ch. 85, 283 [1913] und »Aggregatzustände«.

tritt hier ein Konzentrationsgebiet, das die Löslichkeitsgrenze der Massenkristalle von der Löslichkeitsgrenze der kleinsten möglichen geordneten Aggregate der Substanz bei gegebener Temperatur trennt. Die Geschwindigkeit ihrer Bildung wird sich auch hier nach den Widerständen richten, die die gehäuften Moleküle vermöge ihrer Sperrigkeit der Verlagerung zum Gitter entgegen setzen. Aber die Ordnung wird im allgemeinen leichter zustande kommen als bei den unterkühlten Schmelzen, weil die große Masse leicht beweglicher Moleküle des Lösungsmittels zugegen ist.

Die Folge davon ist, daß wir bei den Bestandteilen der Erdrinde, denen ungeheure Zeiträume zur Bildung und Umlagerung zur Verfügung gestanden haben, den ungeordneten Zustand der Moleküle wohl bei den schmelzflüssig entstandenen Gläsern antreffen, aber schwerlich bei Sedimenten, die sich aus Lösungen abgesetzt haben¹⁾. Im Laboratoriumsversuch aber werden wir den Zustand des ungeordneten Molekülhaufens um so eher erhalten, je weniger von der leicht beweglichen Lösung vorhanden ist, und je mehr wir uns dem Zustande höchster Häufung nähern, der in einer zähen, unterkühlten Schmelze besteht. Hierin liegt ein (wenn auch unvollkommenes) Analogon zu der Abnahme des spontanen Krystallisationsvermögens bei unterkühlten Schmelzen im Beständigkeitsgebiete der kleinsten Aggregate mit fallender Temperatur. Was aber das Wachstum der ersten Aggregate anlangt, so wird die Löslichkeit der betrachteten Molekülart dafür von der größten Wichtigkeit sein.

Dazu ist eine thermodynamische Betrachtung zweckmäßig. Nennen wir die Löslichkeit für Massenkristalle, d. h. die Löslichkeit im gewöhnlichen Sinne des Wortes, L_M und die Löslichkeit für die kleinsten Moleküllaggregate l , so ergibt sich für den Zusammenhang beider Werte bei der Versuchsteineratur T mit der spezifischen freien Oberflächenenergie S' der Teilchen gegen die Lösung, der Dichte d der festen Phase, dem Molekulargewicht M und dem Radius ihrer als kugelförmig angenommenen Teilchen r der Zusammenhang²⁾:

$$\frac{2S'M}{rd} = RT \ln \frac{l}{L_M} \dots \dots \dots \quad (2)$$

¹⁾ Kaolin ergab gut ausgebildete Röntgen-Interferenzen, ebenso Laterit und Bauxit. Wegen der Gläser in Eruptivgesteinen siehe Doelter, Physik.-chem. Mineralogie, S. 113, Leipzig 1905.

²⁾ Die Gaskonstante R ist auf das Mol zu beziehen und in absoluten Einheiten ($8.31 \cdot 10^7$) auszudrücken.

Wir nehmen an, daß wir in jedem cm³ 10 kleinste Moleküllaggregate vom Radius $3 \cdot 10^{-7}$ cm haben. Ein Wachstum auf das Hundertsiebzigfache macht ihre freie Oberflächen-Energie, bezogen auf die Masseneinheit, bis auf einen winzigen Bruchteil verschwunden, wie man aus der Formel (1.) ohne weiteres abliest. Dieses Wachstum verlangt bei der Dichte 2 eine Substanzmasse von dem Betrage 10^{-8} g/Ltr.. Dieser Betrag verschwindet bei leicht löslichen Stoffen vollkommen gegenüber dem Unterschied von 1 und L_M ¹⁾. Die ersten durch dieses Wachstum etwa zur Keimgröße gelangten Ausscheidungen schwimmen dann in einer Flüssigkeit, die sehr stark übersättigt ist. Besteht nun in der letzten, den Krystallkeim begrenzenden Flüssigkeitsschicht Gleichgewicht mit der festen Phase, so muß ein rapides Wachstum die Folge sein. Denn die große Konzentrationsdifferenz $1 - L_M$ dieser letzten Flüssigkeitsschicht und der nur wenig entfernten Schichten wirkt als starke Triebkraft der Diffusion bei kleinem Diffusionsweg. Setzt man hingegen die Löslichkeit klein, während man alle anderen Bestimmungsstücke gleich annimmt, so wird die treibende Konzentrations-Differenz winzig und der Diffusionsweg nach geringem ersten Zuwachs der kleinsten Teilchen lang. Hierin liegt die Ursache für das blitzartige Entstehen vergleichsweise grober Krystalle, die wir bei der Ausfällung leicht löslicher Niederschläge in der Chemie oft beobachten. Große Löslichkeit unterstützt weiter, sobald Ungleichheiten in der Krystallgröße da sind, gemäß denselben thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten die Geschwindigkeit, mit der die großen Krystalle auf Kosten der kleinen wachsen.

Wir beschränken nun die Überlegung auf die Entstehung sehr schwer löslicher Stoffe und wählen die Bedingungen so, daß die Häufungsgeschwindigkeit groß ist, damit sie möglichst die Ordnungsgeschwindigkeit überholt. Dann werden wir Niederschläge erwarten dürfen, die keine Röntgen-Interferenzen zeigen. Diese Niederschläge aber werden nicht einen bleibenden Endzustand darstellen, sondern sie werden nach der Fällung durch allmähliche Umlagerung, insbesondere in der Wärme, ihre Beschaffenheit ändern, und indem sie sich ordnen, erst schwache und allmählich schöner werdende Röntgen-Interferenzen liefern. Wenn wir

¹⁾ Um dies abzuschätzen, setzen wir in (2.) z. B. $2S'M$ zu 3000, d gleich eins und r gleich $3 \cdot 10^{-7}$. Damit wird die linke Seite gleich 10^{10} . Der Wert RT macht für gewöhnliche Temperatur $2.4 \cdot 10^{10}$. Damit ergibt sich 1 um die Hälfte größer als L_M .

aber die Häufungsgeschwindigkeit herabsetzen, indem wir die Überschüsse gegenüber der Löslichkeitsgrenze vermindern, so wird die Ordnungsgeschwindigkeit ausreichen, um schon, bevor die Größe sichtbarer Flocken erreicht ist, Krystalle entstehen zu lassen. Mit dem Eintritt der Krystallbildung, d. h. der gittermäßigen Anordnung, verknüpft sich aber eine Veränderung der Häufungsgeschwindigkeit, mindestens soweit es sich um Zusammentritt von Molekülgruppen untereinander handelt. Die Ursache dieser Veränderung liegt in den elektrischen Erscheinungen an der Grenze eines Molekülaufens gegen die Lösung, aus der er sich ausscheidet. Das einzelne, zur Ausscheidung kommende Molekül ist ungeladen. Sobald sich ihrer mehrere zusammenballen, gewinnen sie durch bevorzugte Adsorption — sei es der positiven, sei es der negativen Ionen der Lösung — Ladung und zeigen gegen die beweglichen Wasserschichten in der Umgebung jene Potentialdifferenz, die mit Hilfe der Kataphorese nachgewiesen wird.

Man kann den Sachverhalt dahin beschreiben, daß die Oberfläche des Haufens mit den beweglichen Wasserschichten in der Nachbarschaft um die bevorzugt adsorbierbaren Ionen der Lösung konkurriert. Diese Konkurrenz führt dazu, daß die bevorzugt adsorbierbaren Ionen an der Oberfläche haften und ein bestimmtes ζ -Potential im Sinne von Freundlich und Rona¹⁾ hervorbringen. Diese Zahl wächst aus elementaren elektrostatischen Gründen mit der Größe des Haufens, aber die Erscheinung ist offenbar davon abhängig, daß der Haufen gewissen Ordnungsbedingungen genügt.

Nehmen wir nämlich an, daß die Moleküle, aus denen er besteht, Dipol-Eigenschaften haben, und daß an einer Stelle des Haufens, dessen Bestandteile nach dem Zufall geordnet sind, überwiegend positive Dipol-Enden nach außen liegen, an einer anderen Stelle aber negative, so werden die benachbarten beweglichen Wasserschichten dort negativ, hier aber positiv sein, und zwischen beiden wird ein elektro-neutraler Gürtel entstehen. Begegnen sich nun zwei solche Haufen und zwar in der Weise, daß elektrisch gleichartige Partien sich nähern, so werden sie nicht leicht zur Vereinigung kommen, weil der gleiche Ladungssinn Abstoßung bedingt. Begegnen sie sich aber in dem elektrisch neutralen Gürtel, oder gar derart, daß die positive Partie des einen in die Nähe der negativen des anderen Haufens kommt, so vereinigen sie sich. Die Sensibilisierung der Koagulation beruht nach Freundlich und

¹⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1920, 397.

Loening¹⁾ auf der Hervorbringung solcher Gebilde mit entgegengesetzter Ladung an verschiedenen Partien der Oberfläche durch Zugabe eines Kolloids zum andern in einer für die völlige Umhüllung der Teilchen des einen durch das andere und damit für die Schutzkolloidwirkung ungenügenden Menge.

Hieraus ersieht man, daß die Zusammenballung der ersten Haufengebilde zu größeren Komplexen sehr erschwert wird, sobald der einzelne Haufen rings von einer beweglichen Wasserschicht umgeben ist, die überall dieselbe Ladung gegen den eingehüllten festen Kern besitzt. Dieser Zustand aber ist erreicht, wenn der Haufen eine Gitteranordnung angenommen hat, bei welcher seine Oberfläche durch Flächen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit gebildet wird. Solche Flächen sind bei Ionengittern die, bei denen Ladungen beider Art in der Fläche abwechseln. Daß sie trotz dieser Abwechslung ein bevorzugtes Adsorptionsvermögen, sei es für positive, sei es für negative Ionen, aufweisen, versteht sich aus der Verschiedenheit im Aufbau der positiven und negativen Gitterbestandteile, die in der Oberfläche liegen²⁾. Verminderung der Häufungsgeschwindigkeit begünstigt also die Entwicklung gittermäßiger Ordnung. Der frühzeitige Eintritt solcher gittermäßigen Anordnung aber bedingt, daß das Zusammenwachsen der Haufen außerordentlich gehemmt wird und Sole entstehen. Die Vorschriften zur Bereitung von Solen aus gelösten Stoffen sind auf langsame Häufung des ausgeschiedenen Materials gestellt³⁾.

Dies ist der einfachste Fall, als dessen Beispiel bisher die Tonerde-Fällung und das Tonerde-Sol und die Eisenhydroxyd-Fällung und das Eisenhydroxyd-Sol untersucht worden sind. Beide Fällungen, kalt aus nicht zu verdünnter kolloidfreier Lösung bewirkt, erweisen sich bei der Röntgen-Untersuchung amorph (Fig. 1). Das Tonerde-Sol, nach Crum durch Peptisieren des Diacetats und Entfernung der Essigsäure in der Wärme dargestellt und dann bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Ultrafilter filtriert,

¹⁾ Festscr. der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, S. 82 [1921].

²⁾ Man kann sich die Oberfläche zweckmäßig als molekular höckerig vorstellen; vergl. Madelung, Physik. Ztschr. 20, 495 [1919].

³⁾ Daß die Solbereitung durch Peptisierung alle Aussicht hat, zu Gebilden zu führen, die vor dem Niederschlage hinsichtlich der Krystallisation bevorzugt sind, ergibt sich wenigstens für die einfachen Fälle von selbst. Die Dauer des Peptisierungsvorganges bedeutet einen zeitlichen Spielraum für den Fortgang der Ordnung. Hinsichtlich der Solbereitung durch Destillation ist auf die Beobachtungen und Überlegungen betreffend der Krystallbildung aus dem Dampfraum zu verweisen. Man vergl. besonders die eben erscheinende Arbeit von Volmer, Ztschr. Physik 9, 193 [1922].

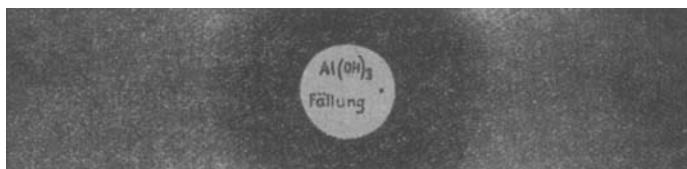


Fig. 1. Thonerde-Fällung, Kupfer-K-Strahlung.

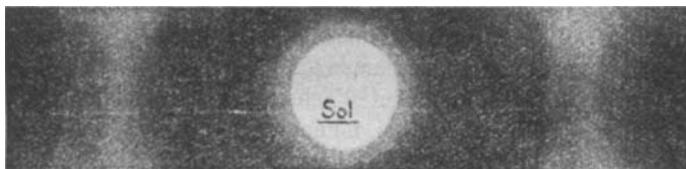


Fig. 2. Thonerde-Sol nach Crum, Kupfer-K-Strahlung.



Fig. 3. Zinksulfid-Fällung, Kupfer-K-Strahlung.

hinterläßt auf dem Filter ein Häutchen, das man mit Vorsicht abheben und in die Debyesche Kammer bringen kann. Es zeigt dann (mit Kupfer-K-Strahlung) schöne, wenn auch wegen der Kleinheit der Krystalleite unscharfe Röntgen-Interferenzen (Fig. 2). Ebenso verhält sich das ausgeflockte Sol, das Gel. Sobald man die gefällte Tonerde altern läßt, nimmt sie ebenfalls die krystallmäßige geordnete Struktur an und zeigt dieselben Interferenzen wie das ultrafiltrierte Sol¹⁾. Der Vorgang der Niederschlagsbildung verläuft dann nicht über die Zwischenstufe des Sols. Beim Eisenhydroxyd-Sol, das bei gewöhnlicher Temperatur in üblicher Art durch Dialyse erhalten ist, sind die Erscheinungen die gleichen²⁾.

¹⁾ Ebenso zeigt heiß gefällte Tonerde sofort Röntgen-Interferenzen. Damit dürfte sich J. A. Hedvalls, Z. a. Ch. 120, 338 [1922], abweichende Angabe erklären.

²⁾ Die Ringe waren, zum Teil wegen technischer Schwierigkeiten (stärkerer Anteil der Bremsstrahlung bei der benutzten Röhre mit Chromantikathode), nicht so schön entwickelt. Auch Tonerde-Sol, kalt durch Dialyse erhalten, zeigt die Interferenz-Ringe deutlich, aber nicht so schön wie das Crum'sche Sol.

Diese Tafel gehört zu der Abhandlung von F. Haber:
Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole.

(Anstelle der undeutlich abgedruckten Abb. auf S. 1728/29.)



Fig. 1. Tonerde-Fällung, Kupfer-K-Strahlung.

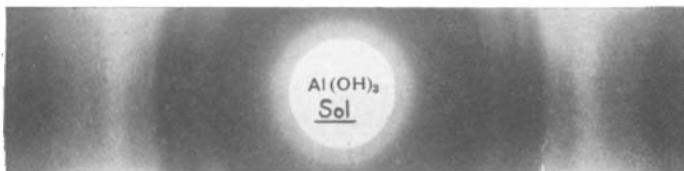


Fig. 2. Tonerde-Sol nach Crum, Kupfer-K-Strahlung.



Fig. 3. Zinksulfid-Fällung, Kupfer-K-Strahlung.

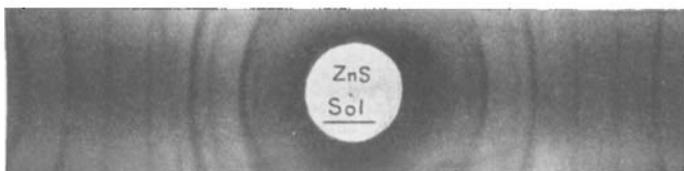


Fig. 4. Zinksulfid-Sol, Kupfer-K-Strahlung.



Fig. 5. Quecksilbersulfid-Fällung, Kupfer-K-Strahlung.

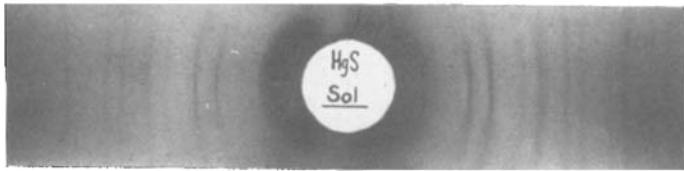


Fig. 6. Quecksilbersulfid-Sol, Kupfer-K-Strahlung.



Fig. 4. Zinksulfid-Sol, Kupfer-K-Strahlung.



Fig. 5. Quecksilbersulfid-Fällung, Kupfer-K-Strahlung.



Fig. 6. Quecksilbersulfid-Sol, Kupfer-K-Strahlung.

Das Verhalten der Tonerde und des Eisens bildet für unsere Betrachtung den idealen Fall, von dem Abweichungen nach zwei Richtungen zu erwarten sind, wenn wir zu anderen Fällen übergehen. Wenn die Ordnungsgeschwindigkeit größer ist, so werden wir nicht erwarten können, den Niederschlag in amorphem Zustand aus der Lösung zu gewinnen und während der Durchleuchtung mit Röntgen-Strahlen seine amorphe Beschaffenheit festzuhalten. Die Folge wird sein, daß wir nicht nur das Sol bei gleicher Behandlung wie das Tonerde-Sol krystallisiert finden, sondern daß wir die charakteristischen Interferenzringe auch wahrnehmen, wenn wir den scheinbar amorphen Niederschlag untersuchen, der durch rasche Ausfällung aus einer Lösung entstanden ist. Der Niederschlag wird den Charakter eines ausgeflockten Soles besitzen, während im Fall der Tonerde und des Eisenhydroxydes zwischen einem solchen ausgeflockten, aus Krystallen bestehenden Gel und dem amorphen Niederschlage der charakteristische Unterschied des Röntgen-Bildes vorhanden ist.

Niederschläge mit hoher Ordnungsgeschwindigkeit werden also bei der Fällung ein Verhalten zeigen, welches die Deutung nicht

ausschließt, daß der Vorgang über die Zwischenstufe des krystallisierten Sols führt, auf der er wegen der entladenden Wirkung der in der Lösung vorhandenen Ionen nicht Halt gemacht hat. Die Ordnungsgeschwindigkeit wird bei den Molekülen um so größer sein, je stärker unter sonst gleichen Bedingungen der Dipolcharakter ausgebildet ist. Die stärkste Ausbildung des Dipolcharakters werden die binären heteropolaren Verbindungen zeigen, die Ionengitter¹⁾ bilden und die wir naturgemäß unter den Verbindungen der ersten Reihen des periodischen Systems häufiger antreffen als unter den letzten. Binäre heteropolare Verbindungen, wie die Silberhalogenide aus der ersten oder die Sulfide der Schwermetalle aus der zweiten Reihe des periodischen Systems, wecken von vornherein die Erwartung, daß es leichter sein wird, den krystallisierten Charakter des Sols nachzuweisen, als amorphe Niederschläge ohne Interferenzringe zur Beobachtung zu bringen.

Dies ist in der Tat der Fall. Die bisherigen Versuche an dieser Gruppe von Verbindungen, die auf die Sole und Niederschläge von AgCl, AgBr, AgJ, HgS, ZnS, CdS erstreckt worden sind, haben in allen Fällen bei den Solen wie bei den Niederschlägen und zwar, soweit Unterschiede auftraten, bevorzugt bei den Solen, Interferenzringe gegeben. Bei den Silberhalogeniden²⁾ ist stets ausgeprägter Krystallcharakter gefunden worden. Bei den durch Peptisierung erhaltenen Sulfiden der drei zweiwertigen Metalle tritt der stärker krystalline Charakter des Sols gegenüber dem Niederschlage hervor und zwar deutlich beim Zinksulfid (Fig. 3 und 4) und Quecksilbersulfid (Fig. 5 und 6). Auch Cadmiumsulfid, das als Niederschlag dem amorphen Zustand vergleichsweise nahe steht³⁾, weist als Sol deutlichere Bildung von Interferenzringen auf. Dem Verhalten dieser Verbindungen schließt sich das einzige Metall an, auf welches die Untersuchung ausgedehnt worden ist, nämlich das Gold. Von ihm ist bekannt, daß es als Sol krystallisiert ist, und diese Entdeckung Debyes, die Zsig-

¹⁾ Die Ionengitter legen im Unterschied zu den Molekülgittern den Gedanken nahe, daß bei der Ordnung der Weg über die Ionen eine Bedeutung hat. Man kann sich abwechselnde Anlagerung positiver und negativer Ionen an das Gitter denken, während die Lösung aus dem Überschuß der undissoziierten ungeordneten Moleküle an diesen Ionen nachgesättigt wird.

²⁾ Sole nach Fajans und v. Beckerath, Ph. Ch. 97, 478 [1921], dargestellt, Niederschläge aus Normallösungen gefällt.

³⁾ Die Löslichkeiten dieser Stoffe seien nach den Tabellen von Landolt-Börnstein bezw. der Tabelle von Weigel, Ph. Ch. 58, 291 (1907), hier beigefügt und zwar in Molen pro Liter bei 20° in abgerundeten Zahlen: AgCl $1 \cdot 10^{-5}$, AgBr $5 \cdot 10^{-7}$, AgJ $1.5 \cdot 10^{-9}$, ZnS $7 \cdot 10^{-5}$, CdS $9 \cdot 10^{-6}$, HgS $5 \cdot 10^{-8}$.

mondy's ältere Voraussage bestätigte, war es, die die vorher bestehende Auffassung vom grundsätzlich amorphen Charakter der Sole zuerst als unvollkommen erwies. Zur Kennzeichnung der Verhältnisse bedurfte es nur des Versuches, ob sich Gold in amorpher Form durch Reduktionsmittel aus seiner Lösung niederschlagen läßt. Die Einwirkung von Hydrazin auf die alkalische Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure lieferte Gold als so feinen Schwamm, daß die Abscheidung unter dem Immersionsmikroskop keine Kristallisation erkennen ließ. Aber bei der Belichtung mit monochromatischem Röntgen-Licht zeigte sie sich dennoch krystallisiert. Die Gitterordnung tritt hier offenbar überaus leicht ein. Man wird sich vorstellen dürfen, daß hier, wo der positive Kern nicht von negativen körperlichen Gruppen, sondern von Elektronen umgeben ist, die Widerstände, die die gittermäßige Anordnung verzögern, erheblich kleiner sind, als bei Molekülen, bei denen körperliche Massen in bestimmte Lagen geschoben werden müssen.

Aber diese Abweichung vom idealen Fall ist weder die allein mögliche, noch die allein vorkommende. Wenn die Moleküle mit besonders ausgeprägtem Dipolcharakter eine bevorzugte Fähigkeit besitzen, in die Gitteranordnung überzugehen, so wird umgekehrt von gewissen anderen Molekülen ein entgegengesetztes Verhalten zu erwarten sein. Um dies einzusehen, richten wir die Betrachtung auf den idealen Fall des Hydroxydes eines x -wertigen Metalles, wo x eine große ganze Zahl darstellen soll. Ein solches Hydroxyd-Molekül mögen wir durch einen positiven Kern versiunbildlichen, um den herum wie eine Kugelschale eine dichte und gleichförmige Hülle von Hydroxyl-Ionen angeordnet ist. Dabei werden die Längsachsen der Hydroxyle alle radial gelagert sein, so daß die Wasserstoff-Atome wie die Stacheln eines zur Kugel gerollten Igels nach außen starren. Solche Gebilde, die Vielfachpole hoher Ordnung darstellen, werden sich ganz anders als Dipole verhalten. Ihre Zusammenballung wird immer zur Entstehung einer gleichartigen Ladung in der ganzen umgebenden Wasserhülle Anlaß bieten, gleichviel, ob die zusammengeballten Moleküle regelmäßige Punkte gittermäßig besetzen oder nicht. Infolgedessen wird das Sol entstehen, ohne daß die Solteilchen Gitterstruktur aufweisen. Im Zustande des Niederschlages aber wird dasselbe erst recht gelten. Wir werden also die Röntgen-Interferenzen weder beim Sol noch beim Niederschlage finden. Diesein idealisierten Falle nähern wir uns weitgehend, sobald wir über die dritte Reihe des periodischen Systems hinausgehen und die Stoffe der vierten Reihe betrachten. Hier hat der Versuch mit Hydroxyd-Solen und Hydroxyd-

Niederschlägen des vierwertigen Zirkons und Thoriums Röntgen-Bilder geliefert, die nur schwache und äußerst verwaschene Interferenzringe aufwiesen, und zwar soweit quantitative Unterschiede nachweisbar waren, beim Niederschlag in noch unvollkommenerer Ausbildung als beim Sol¹⁾). Ähnliches Verhalten hat sich beim Arsentrisulfid²⁾ gezeigt. Der Niederschlag gab keine Interferenzringe und widerstand dem Altern. Die Untersuchung des Sols ist nicht abgeschlossen. Den Grenzfall eines Elementes, das sich völlig entgegengesetzt dem stets krystallisierenden Golde erweist, finden wir schließlich beim Schwefel und Selen³⁾). Diese beiden Elemente, deren mehratomiger Dampf und deren geringe Neigung, unterhalb des Schmelzpunktes zu krystallisieren, den komplizierten Molekülbau verrät, geben als Sole keine Interferenzringe.

Von dem Standpunkte aus, zu dem uns diese Erfahrungen führen, verstehen sich nun die in der kolloidchemischen Literatur vorhandenen älteren und vielfach widersprechenden Auffassungen. Während Graham aus dem Augenschein grundsätzlich den amorphen Charakter der Kolloide herleitete, P. P. v. Weimarn⁴⁾ aus allgemeinen Überlegungen grundsätzlich den krystallisierten Charakter aller Solteilchen und Niederschläge behauptete, haben die anderen Bearbeiter vermittelnde Standpunkte eingenommen, ohne deutliche Abgrenzungen zu geben. Dabei wurde allgemein der krystallisierte Charakter eher beim Niederschlage gesucht als bei den Solteilchen, weil das Sol als Durchgangsstufe der normalen Niederschlagsbildung betrachtet wurde.

Von dem gewonnenen Standpunkte aber führt eine Überlegung von Wichtigkeit zu den biologischen Erscheinungen. Der Fall des Goldes lehrt uns, daß wir bei zureichender Ordnungsgeschwindigkeit den amorphen Zustand nicht antreffen, auch wenn die Löslichkeit Null beträgt. Die Ordnungsgeschwindigkeit aber wird immer ausreichen, wenn wir nur die Häufungsgeschwindigkeit genügend weit herabsetzen. Danu wird eine erste geordnete, ganz kleine Gruppe von Molekülen der Ausgangspunkt werden, an den sich gittermäßig jedes neue Molekül anlagert. Dies aber ist die Erscheinung des Wachstums in der organisierten Welt,

¹⁾ Kyropoulos (Z. a. Ch. 99, 197 [1917]) hat gefällte Kieselsäure und Kieselsäure-Gel beide amorph gefunden.

²⁾ Löslichkeit in Molen pro Liter $2 \cdot 10^{-6}$ (Weigel, l. c.).

³⁾ Schwefel-Sol aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure durch Peptisieren des Niederschlages mit Wasser. Selen-Sol durch einfaches Zusammenbringen von Selenwasserstoff und seleniger Säure. Beide durch Ultrafiltration isoliert.

⁴⁾ Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911.

dessen Fortgang im Vergleich zu den anorganisch-chemischen Experimenten über Niederschlagsbildung ein ganz außerordentlich langsames ist. Die ersten geordneten Molekülgruppen sind, wie die Tatsachen der Vererbung lehren, offenbar im frühesten Lebensstadium vorhanden, und das, was wir Wachstum in der lebenden Welt heißen, ist ihre gittermäßige Vergrößerung bei außerordentlich langsamem Fortschreiten der Niederschlagsbildung. Unter diesen Umständen würde es dem Verständnis die größten Schwierigkeiten bereiten, wenn die Gebilde der lebenden Natur amorph und nicht krystallisiert wären. Lediglich der Mangel des Merkmals der Röntgen-Strahl-Interferenzen hat die gegenteilige Auffassung so lange bestehen und festwurzeln lassen, bis in neuester Zeit Scherer (l. c.) bei der Cellulose und fast gleichzeitig Herzog¹⁾ und seine Mitarbeiter bei der Cellulose und danach bei der Seide, den Byssus-Fäden, dem Spinnengewebe, beim Haar und der Borste, bei der Sehne, dem Muskel und beim Nerv den krystallisierten Zustand erwiesen haben. Gemeinsam ist diesen krystallisierten Gebilden der lebenden Natur die geringe Ernährungsgeschwindigkeit. Der alles Lebende kennzeichnende Wechsel von Zerfall und Neubildung ist bei ihnen besonders träge, und dieser Umstand macht sie für den Nachweis der gittermäßigen Anordnung mit Hilfe der Röntgen-Methode besonders geeignet. Denn wie eingangs betont, lässt die Methode der Röntgen-Interferenzen den geordneten Zustand nur erkennen, wenn das zur Untersuchung genommene Material in seiner Masse krystallographisch einheitlich²⁾ ist. Je schneller der Stoffwechsel in der lebenden Natur die Zellen zerstört und neubildet, um so weniger wird diese methodische Bedingung des Nachweises erfüllt sein, auch wenn in den allerkleinsten Bezirken die gittermäßige Ordnung durchaus erhalten bleibt.

Den HHrn. Böhm und Niclassen habe ich für Unterstützung bei der Herstellung der Präparate und den Röntgen-Aufnahmen zu danken. Sie werden eine genauere Schilderung des exprimentellen Materials geben.

¹⁾ Herzog und Janecke: Festschrift d. Kaiser-Wilhelms-Ges. zu ihrem 10-jährigen Jubiläum, Berlin 1921.

²⁾ vergl. auch Herzog und Becker, H. 112, 233 [1920].
