XIX. Ueber Zwillingsbildung bei Chlorbaryum.

Von

O. Lehmann in Karlsruhe.

Gelegentlich der Mittheilung seiner interessanten Beobachtungen über die künstliche Zwillingsbildung bei Chlorbaryum*) erwähnt O. M ü g g e, dass es ihm nicht gelungen sei, sich davon zu überzeugen, dass verschiedene von mir gemachte Angaben über die Krystallisation des Chlorbaryums zutreffend seien. Diese Angaben waren:

1) Chlorbaryum zeigt bei Krystallisation aus reiner Lösung nur geringe Neigung zur Zwillingsbildung, dagegen bilden sich aus mit Gummi versetzter Lösung schöne baumförmige Zwillingsaggregate, deren Verästelung um so feiner und complicirter wird, je mehr Gummi man zusetzt.

2) Aus mit Salzsäure angesäuerter Lösung bildet sich eine zweite, labile, möglicherweise wasserärmere Modification des Chlorbaryums.

3) Aus einer mit Chlorstrontium versetzten Lösung werden diese labilen Krystalle vollkommener ausgebildet erhalten und beim Drücken oder Ritzen gehen sie (möglicherweise unter Wasseraufnahme) in die gewöhnliche Modification über.

Bezüglich des ersten Punktes kommt O. M ü g g e zu dem Resultate: »Man erhält diese Gruppierungen auch sehr leicht ohne Zusatz von Gummi, wenn man nur die Lösung ziemlich rasch auf einem Objectgläschen verdampfen lässt. Der Winkel der Auslöschungen zwischen den primären und secundären Aestchen ist durchaus schwankend, zuweilen 0°; bei näherer Betrachtung erkennt man, namentlich an den Enden der Aestchen, dass sich dieselben aus zahlreichen . . . Kryställchen der gewöhnlichen Form aufbauen, welche . . . gerade wie die grossen Krystalle verzwillingt sind. Aber

*) Neues Jahrb. f. Mineralogie 1888, 1, 444.

bei Zusatz von Gummi werden die Zwillingslamellen nicht feiner und nicht zahlreicher als ohne denselben.«

Hierzu ist Folgendes zu bemerken: Die Behauptung, der Winkel der Auslöschungsrichtungen sei durchaus schwankend und zuweilen $= 0^\circ$, beruht auf optischer Täuschung. Dieser Winkel ist bei Krystallen, welche normal, nicht etwa schief, auf dem Objectträger aufgewachsen sind, constant, ebenso wie der der Aestchen (deren Längsrichtungen die Auslöschungen parallel gehen). Zwillingssebene ist die Prismenfläche (430). Es gehört natürlich einige Geduld dazu, ordentliche Präparate herzustellen, doch gelingt dies leicht, wenn man den Gummizusatz und die Verdampfungsgeschwindigkeit passend regulirt.

Ebenso ist unzutreffend, dass, gleiche Wachsthumsgeschwindigkeit vorausgesetzt, der Gummizusatz ohne Einfluss sei. Um aus reiner Lösung diese Zwillingsaggregate zu erhalten, muss das Abdunsten der Lösung sehr rasch erfolgen, bei Gummizusatz kann es viele Minuten dauern. Zum Theil scheint allerdings der Gummizusatz indirect in der Weise zu wirken, dass er eine Löslichkeitsanomalie unschädlich macht, welche bedingt, dass die Aggregate in reiner Lösung nach ihrer Entstehung theilweise wieder zerfallen in Folge von Anätzung durch die erkaltende Lösung. In zäher Lösung verbleiben die einzelnen (auf der Kante stehenden) Krystalltäfelchen in ihrer Stellung, auch wenn ihre Verbindung gelöst ist, während sie in reiner Lösung umfallen und auf die breite Seite zu liegen kommen.

Dass der Gummizusatz ohne Einfluss ist auf die Bildung der gewöhnlichen Zwillinge, welche sich durch Druck erzeugen lassen, beruht vermuthlich darauf, dass auch die in Lösung auftretenden Zwillingslamellen durch Druck entstanden sind, nicht direct durch Anlagerung während des Wachsthums. Das Chlorbaryum zeigt nämlich in hohem Maasse die Eigenschaft der Trichitenbildung. Bei rascher Krystallisation aus heisser Lösung sieht man die Krystalle in äusserst feinen Lamellen auftreten, welche zu den sonderbarsten Formen gekrümmt und verbogen sind. Während der Verdickung strecken sie sich unter heftigem Zucken und anderen Spannungserscheinungen gerade und hierbei entstehen auch die gewöhnlich zu beobachtenden feinen Zwillingsstreifungen.

Was den Punkt 2) anbelangt, so bemerkt O. Mügge, es seien die von mir beobachteten langgestreckten labilen Krystalle »möglicherweise identisch mit den nach *à* gestreckten Krystallen«. Diese Vermuthung ist völlig unzulässig. Es ist niemals beobachtet worden, dass von zwei stofflich gleichartigen Krystallen einer den andern »aufzehrt«, abgesehen von dem hier nicht in Betracht kommenden Falle alternirenden Wachsthums und Auflösung in Folge von Temperaturschwankungen. Wohl giebt es eine Theorie (von Curie), welche annimmt, dass zwei gleichartige Krystalle von verschiedenem Habitus unter Vermittelung des Lösungsmittels das Phäno-

men der Aufzehrung zeigen sollen, allein in dem vorliegenden Falle handelt es sich überhaupt nicht einfach um eine Verschiedenheit des Habitus, wie schon daraus erkannt werden kann, dass alle Uebergänge zwischen den beiden Modificationen fehlen und niemals die eine einfach durch veränderte Wachstumsbedingungen in die andere übergehen kann.

Substanzen mit sehr starker Veränderlichkeit des Habitus habe ich mehrfach beobachtet, konnte indess niemals bemerken, dass von zwei solchen verschieden geformten, in Lösung nebeneinander liegenden Krystallen, wie es die Theorie von Curie annimmt, einer den andern aufzehrt oder auch nur anätzt.

Bezüglich des dritten Punktes äussert sich O. Mügge: »Umlagerungen dieser Krystalle in eine andere Modification habe ich nicht beobachten können, vielleicht hat auch Lehmann nur jene Umlagerung in Zwillingsstellung beobachtet, ohne sie als solche zu erkennen.«

Auch diese Vermuthung ist unbegründet, da ich die in meiner Notiz erwähnte zusammengesetzte Natur der gewöhnlichen Chlorbaryumkrystalle kannte und falls es sich lediglich um Entstehung dieser Zwillingsstreifung beim Ritzen gehandelt hätte, keine Ursache gehabt haben würde, die Entstehung einer zweiten Modification anzunehmen. Jedenfalls hat O. Mügge die labile Modification nicht erhalten oder übersehen.

Während also hinsichtlich der besprochenen Punkte Differenzen vorliegen, freue ich mich, dass hinsichtlich einer anderen principiell wichtigen Frage O. Mügge meine früher *) geäusserte Ansicht bestätigt findet. Bei Chlorbaryum wenigstens gelang es nicht, lediglich durch Wärme, d. h. gleichmässige Erwärmung des ganzen Krystalles Zwillingslamellen hervorzurufen, dieselben entstanden immer nur bei einseitiger Erwärmung in Folge der dadurch hervorgerufenen Spannung. Unklar ist mir indess geblieben, weshalb Kryolith und Leadhillit, bei welchen die scheinbare Bildung von Zwillingslamellen bei gleichmässiger Erwärmung erfolgt, bei welchen ausserdem das System der neu entstandenen Lamellen ein anderes ist als das der unveränderten Masse **), von O. Mügge immer noch als Beispiele von Zwillingsbildung betrachtet werden. Ein Krystall, dessen eine Hälfte z. B. aus gelbem, die andere aus rothem Quecksilberjodid in regelmässiger Orientirung besteht, wird von Niemandem als Zwilling bezeichnet, was auch schon deshalb unzulässig ist, weil möglicherweise die beiden Körper chemisch verschieden sind entweder so, wie es die Theorie der chemischen, oder die der physikalischen Isomerie annimmt. Haben doch neuerdings Hantzsch und Herrmann, bei gewissen organischen

*) Diese Zeitschr. 1887, 12, 390.

**) Eigene Untersuchungen hierüber habe ich nicht ausgeführt.

Verbindungen, bei welchen sich ähnliche Umlagerungen zeigen, bereits die Formel der beiden Modificationen anzugeben für zulässig erachtet*).

Ein Körper, der dieser Theorie zu Folge zur Hälfte aus Chinondihydroparadicarbonsäureäther und zur Hälfte aus Hydrochinonparadicarbonsäureäther besteht, kann unmöglich als Zwilling der einen oder andern Substanz bezeichnet werden.

Ebensowenig kann ich eine zweite, von O. M ü g g e mit der Zwillingsbildung zusammengeworfene Erscheinung als solche auffassen, nämlich die Plasticität mancher Krystalle. Ich beobachtete dieselbe zuerst bei der salpeterähnlichen Modification von Ammoniumnitrat. Viele Versuche darüber sind bekanntlich bei Eiskrystallen ausgeführt worden**). Auch die Biegsamkeit von Gyps ist eine allbekannte Erscheinung. O. M ü g g e***) fasst sie als eine Art künstlicher Zwillingsbildung auf, bei welcher nicht nur zwei, sondern unendlich viele Gleichgewichtsstellungen möglich sind. Während also Kalkspath z. B. plötzlich von einen Zustande in den andern übergeht, wären bei Gyps alle Zwischenzustände zu beobachten. Bezüglich des Chlorbaryums dagegen findet sich die Bemerkung: »Zwischenstellungen sind natürlich weder geometrisch noch optisch wahrzunehmen«. Weshalb soll dies aber bei Gyps möglich sein?

Ich hatte vielfache Gelegenheit, Deformation von Krystallen zu beobachten; abgesehen von dem Auftreten von Gleitflächen verhielten sie sich indess stets wie deformirte amorphe Körper. Die veränderte Lage der Schwingungsrichtungen entsprach ganz der veränderten äusseren Form, als ob die Krystalle aus unzählig vielen kleinen Individuen beständen.

Manche Theorien fassen die amorphen Körper auf als unregelmässige Molekülhaufen, während die Krystalle regelmässige Haufen derselben Moleküle sein sollen.

Wenn diese Ansicht richtig wäre, müsste man durch fortgesetzte Deformation einen Krystall in eine amorphe Masse verwandeln können. Ich habe bei Kampher hierüber Versuche ausgeführt, indem ich Krystalle desselben mit einem Hammer auf dem Ambos kräftig bearbeitete und sie dann in Lösung weiterwachsen liess. Das Ergebniss war ein negatives. Man kann so immer mit einander verschweisste kleine Krystalle erhalten, aber nie einen amorphen Körper. Charakteristisch für letztere ist nicht allein die Isotropie (beziehend auf das elastische Verhalten), sondern der Umstand, dass ihnen völlig die Fähigkeit abgeht, in einer Lösung ähnlich wie ein Krystall zu wachsen. Selbst die feinsten krystallinischen Aggregate

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 20, 2804.

**) Während des Druckes erschien: O. Lehmann, Molekularphysik 1, 64 ff. Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 462—472 und Kick, Technische Blätter 21, Heft 3.

***) Neues Jahrb. f. Min. 1886.

besitzen diese Fähigkeit in gleichem Maasse wie die grossen Krystalle, wie z. B. die feinstrahligen Sphärokrystalle zeigen, und gleiches gilt auch von den stetig gebogenen oder gedrillten Krystallen, die man als Aggregate unendlich kleiner Individuen auffassen kann *).

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die in Frage stehenden Zwillinge von Chlorbaryum ein Beweis dafür sind, dass sich während des Wachstums eines Krystalles fortwährend neue Zwillingslamellen anlagern können, was in neuerer Zeit von anderer Seite bestritten wurde. Sehr schön zeigt diese Erscheinung ferner namentlich Parachlorpseudo-chlorcarbostyryl aus Eisessig krystallisirt, wie ich es an anderer Stelle näher beschrieben habe **).

Aachen, März 1888.

*) Eine andere Theorie des amorphen Zustandes habe ich in meiner Abhandlung über physikalische Isomerie (diese Zeitschr. 1877, 1, 97) aufgestellt. Die amorphen Körper wären hiernach Aggregate von Molekülen für sich fester und flüssiger Substanzen.

**) O. Lehmann, Molekularphysik 1, 444.