

Einleitung.

Das Verfahren der vergleichenden Krystallanalyse schließt sich unmittelbar der Prüfung der Stoffe durch Ermittlung des Schmelzpunkts an. Sind zwei Stoffe identisch, so besitzen sie den gleichen Schmelzpunkt und müssen daher in Schmelzröhrchen im gleichen Bade nebeneinander erhitzt im gleichen Momente zum Schmelzen kommen. Ist dies nicht der Fall, so sind die Substanzen in irgend einer Weise verschieden.

Dass diese einfache Probe auf Identität für den Chemiker nahezu werthlos ist, beruht abgesehen davon, dass manche Substanzen überhaupt nicht unzersetzt schmelzbar sind, hauptsächlich darauf, dass wir im Falle gleichzeitigen Schmelzens noch nicht die Gewissheit haben, dass die Stoffe identisch sind und im Falle der Verschiedenheit des Schmelzpunktes recht wohl der Grund dieser Verschiedenheit der sein könnte, dass die eine Substanz eine allotrope Modifikation der andern ist, oder dass sie eine fremde Substanz als Verunreinigung enthält, welche den Schmelzpunkt erniedrigt.

Das Charakteristische der vergleichenden Krystallanalyse besteht nun darin, dass die beiden Substanzen nicht getrennt neben einander untersucht werden, sondern so, dass sie sich nebeneinander oder durcheinander aus derselben Flüssigkeit ausscheiden, mag diese nun ein Schmelzfluss oder gewöhnliche Lösung sein. Ist der eine der beiden Stoffe nur durch Verunreinigung verschieden vom andern, so wird sich bei der Verflüssigung die Verunreinigung gleichmäßig zwischen beiden vertheilen und beim Wiedererstarren können nicht mehr zwei verschiedenartige feste Körper entstehen. Ebenso werden allotrope Modifikationen, wenigstens die gewöhnlich in Betracht kommenden (enantiotrope und monotrope) durch Schmelzen zerstört, so dass auch in diesem Falle das neue Produkt einheitlich sein wird.

Freilich wird es nöthig sein, die Einheitlichkeit des Erstarungsprodukts sorgfältiger zu kontrolliren, als es durch Beobachtung des Schmelzprozesses mit unbewaffnetem Auge möglich ist. Es ist nöthig, ein Mikroskop zu Hülfe zu nehmen, welches hinreichend stark (60 — 100mal) vergrößert, um die einzelnen Kryställchen deutlich unterscheiden und deren Verhalten ungestört prüfen zu können. Damit fallen aber auch die anderen oben erwähnten Schwierigkeiten, denn es wird ebenso gut möglich, statt des Schmelzprozesses auch den Lösungsprozess zum gleichen Zwecke zu verwerthen. Bei Gleichheit der Schmelzpunkte oder der Löslichkeit kann alsdann durch Beobachtung anderer Kennzeichen näher geprüft werden, ob diese nur Zufall ist oder auf völliger Identität der beiden Substanzen beruht.

Derartige anderweitige Kennzeichen, welche sich durch mikroskopische Beobachtung der einzelnen Krystallindividuen prüfen lassen, sind:

- 1) die Farbe (eventuell mittelst Mikrospektroskop zu prüfen),
- 2) der Brechungsexponent (zu beurtheilen nach der Schärfe der Umrisse und Tiefe der Schattirung),
- 3) Krystallform und Habitus,
- 4) Polarisationserscheinungen,
- 5) Wachstumsgeschwindigkeit,
- 6) Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur,
- 7) Schmelzbarkeit,
- 8) Enantiotropie,
- 9) Monotropie,
- 10) Dissociation,
- 11) Sublimation,
- 12) Verwitterung,
- 13) Verhalten gegen verschiedenartige Lösungsmittel (Löslichkeit, Schichtbildung),
- 14) Bildung von Molekülverbindungen (Aufnahme von Krystallwasser, Alkohol, Benzol u. dgl.),
- 15) Bildung von Mischkrystallen,
- 16) Verhalten gegen chemische Reagentien.

Vor allem kommt es also darauf an, die beiden Substanzen aus der gleichen Flüssigkeit (demselben Schmelzfluss) nebeneinander krystallisiren zu lassen. Sind beide Substanzen schmelzbar und die Schmelzflüsse mischbar, so erledigt sich die Aufgabe am einfachsten durch Untersuchung der gemischten Schmelzflüsse (Schmelzprobe), im andern Fall ist es nöthig, Lösungsmittel anzuwenden, in welchen beide Substanzen löslich sind (Lösungsprobe). Sind

die Schmelzflüsse nicht mischbar oder ist nur die eine der beiden Substanzen in dem gewählten Lösungsmittel löslich, so ist die Verschiedenheit natürlich damit schon direkt constatirt und es bedarf keiner weiteren Untersuchung.

Sowohl Schmelzprobe wie Lösungsprobe können in drei Weisen ausgeführt werden. Man kann entweder einen Krystall der einen Substanz in die gesättigte*) Schmelze oder Lösung der andern einbringen und beobachten, ob derselbe bei sinkender Temperatur homogen weiterwächst, oder man kann die beiden Schmelzen oder Lösungen längs einer Linie in Contact bringen, oder endlich sie innig mischen und die Vorgänge bei fortschreitender Abkühlung verfolgen. Welches dieser drei Verfahren das geeignetste ist, muss im gegebenen Fall ausprobiert werden. Die Verschiedenheit ist übrigens nur eine unwesentliche, insofern sie sich auf verschiedene Ausdehnung der Mischzone reducirt.

Die zu lösenden Aufgaben sind hauptsächlich die folgenden:

I. Prüfung auf Identität.

Eine Substanz *A* ist etwa gemäß einer chemischen Hypothese auf irgend eine Weise dargestellt worden. Auf anderem Wege hat man eine Substanz *B* erhalten, die der Theorie zufolge mit *A* identisch sein soll. Ist dies wirklich der Fall oder ist die Aehnlichkeit nur eine äußere, ist *B* chemisch isomer zu *A* oder eine enantiotrope oder monotrope Modifikation davon, eine Molekülverbindung mit Krystallwasser, Alkohol u. dgl.?

II. Prüfung auf Zusammensetzung.

Es ist eine Substanz *A* gewonnen worden, welche möglicherweise die Zusammensetzung einer der bekannten Substanzen *B*, *C*, *D* . . . besitzt. Es soll die wahre chemische Constitution ermittelt werden.

III. Prüfung auf Verunreinigung.

Die Analyse einer nach theoretischen Erwägungen hergestellten Substanz ergibt nicht das erwartete Ergebniss. Ist dies dadurch bedingt, dass die Substanz *A* mit einem Nebenprodukt *B* verunreinigt ist, oder trifft thatsächlich die Theorie nicht zu?

*) So bezeichne ich der Kürze halber einen Schmelzfluss, der sich gerade bei der Erstarrungstemperatur befindet.

Um die Krystallanalyse zur Lösung dieser Aufgaben verwerthen zu können, ist natürlich nöthig, dass die in Betracht kommenden Substanzen krystallisirbar sind oder eventuell durch geeignete Reagentien in krystallisirbare Verbindungen übergeführt werden können und von ganz besonderem Vortheil ist es, wenn unzersetzte Schmelzung möglich ist, also die Krystalle ohne Zuziehung eines Lösungsmittels direkt aus dem Schmelzfluss gewonnen werden können. Die Erledigung der Frage 2 kommt auf diejenige von 1 zurück, wenn eine kleine chemische Sammlung zu Gebote steht, welche die Substanzen *B*, *C* . . . enthält, so dass ebenso wie im ersten Falle unmittelbarer Vergleich möglich ist, woraus dann ein Schluss auf Gleichheit oder den Grad der Verschiedenheit sich ergibt.

Die Prüfung auf Verunreinigung, d. h. die Erledigung der dritten gestellten Frage, ist häufig durch die mikroskopische Untersuchung ungemein rasch und leicht auszuführen, in anderen Fällen dagegen stößt sie auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Letzteres darf natürlich kein Grund sein, auf Anwendung der Methode überhaupt zu verzichten; die zahlreichen Fälle, in denen sie gute Dienste leistet, scheinen ausreichend, es zu rechtfertigen, sie wenigstens zu versuchen.

Außer obigen drei Hauptfragen können noch manche andere Erledigung finden, welche theils damit in Verbindung stehen, theils das chemische und molekularphysikalische Verhalten der zu untersuchenden Stoffe überhaupt betreffen, z. B. die nachfolgenden:

1) Besitzen zwei Stoffe analoge chemische Constitution? (Dieselbe findet häufig darin ihren Ausdruck, dass sie Mischkrystalle bilden, was sich mikroskopisch prüfen lässt.)

2) Besitzt ein vorliegender Stoff enantiotrope oder monotrope (allotrope) Modifikationen?

3) Erleidet die Substanz beim Erwärmen Zersetzung und wird diese beim Abkühlen wieder rückgängig?

4) Ist die gegebene Substanz in einem gegebenen Lösungsmittel unverändert löslich oder bildet sie damit eine atomistische oder molekulare chemische Verbindung?

5) Findet beim Mischen zweier Lösungen Wechselzersetzung der gelösten Substanzen statt?

6) Findet überhaupt zwischen zwei in Berührung gebrachten Flüssigkeiten oder einem festen Körper und einer Flüssigkeit chemische Reaktion statt?

7) Erfolgt die im Laufe der Zeit eintretende Umwandlung eines Präparats direkt im festen Zustande oder unter Vermittlung von Feuchtigkeit?

8) Ist ein vorliegender Verdunstungsrückstand völlig amorph oder enthält derselbe Krystalle, u. s. w.

Zur Beobachtung der sich bildenden Krystalle ist, wie schon bemerkt, ein Mikroskop von 60—100facher Vergrößerung nöthig, welches ermöglicht, die Präparate rasch zu erwärmen oder abzu-

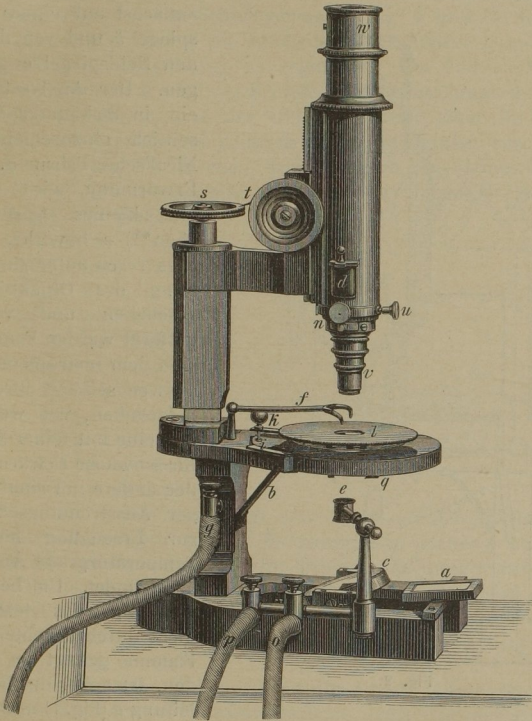


Fig. 4.

kühlen und (womöglich gleichzeitig) im polarisirten Lichte zu beobachten.

Die Firma Voigt & Hochgesang (Inhaber R. Brünnee) in Göttingen ist in dankenswerther Weise meinen Wünschen zur Construction eines solchen im übrigen möglichst einfachen und billigen

Instruments*) entgegengekommen und ich glaube hoffen zu dürfen, dass sich dasselbe trotz seiner Einfachheit für die meisten in Betracht kommenden Arbeiten sehr gut geeignet erweisen wird.

Die Fig. 1 gibt eine Gesamtansicht dieses »Krystallisationsmikroskops«, die Fig. 2 eine Ansicht im Durchschnitt. Als Polarisator dient der kleine Glassatz *a*, von welchem die Strahlen

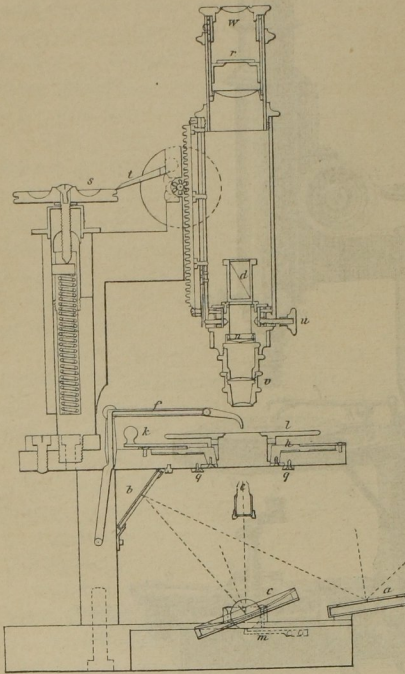


Fig. 2.

zunächst auf einen Planspiegel *b* und von da auf den Hohlspiegel *c* gelangen. Der Analysator ist ein in bekannter Weise seitlich einzuschiebendes Nicol'sches Prisma *d*. Die Erwärmung wird durch ein kleines Gasflämmchen**) *e* bewirkt, welches rasch unter die Oeffnung des Objektisches geschoben und wieder entfernt werden kann. Es sind dem Instrument zwei auswechselbare Brenner beigegeben, von welchen der eine mit feiner Spitze für schwache Erwärmung, der andere mit ringförmiger Ausströmungsöffnung zur Erzeugung höherer Temperaturgrade Anwendung findet. Um bei Anwendung des letzteren nicht durch Leuchten der Flamme gestört zu werden, ist außer der Gaszu-
leitung *o* (Fig. 1) noch eine

*) Zum Unterschiede von anderen für den vorliegenden Zweck nicht geeigneten ähnlichen Instrumenten nenne ich es »Krystallisationsmikroskop«.

**) Steht Leuchtgas nicht zur Verfügung, so kann man Luft aus einem Gasometer durch ein mit Rosshaaren ausgestopftes und halb mit Petroleumäther gefülltes Gefäß leiten. Dieselbe brennt dann in Folge des Gehalts an Petroleumätherdampf wie Gas, die Querschnitte der Brenneröffnungen müssen aber größer gewählt werden.

Luftleitung p angebracht, welche durch ein Kautschukhandgebläse gespeist wird.

Die Abkühlung der Präparate wird durch einen Luftstrom bewirkt, der aus dem Blaseröhrchen f mitten gegen das Präparat austritt und durch einen von dem Kautschukhandgebläse kommenden Schlauch gespeist wird, welcher an einen seitlich am Mikroskop stetig angebrachten Schlauchhahn g (Fig. 4 und 3) angesetzt wird. Letzterer gestattet, die Intensität des Luftstroms und damit die Intensität der Abkühlung zu reguliren. Um endlich Kantenwinkel von Krystallen und die Schiefe von Auslöschungsrichtungen bestimmen zu können, ist der Objektisch mit einer im Innern desselben verborgenen und dadurch vor Säuredämpfen geschützten Theilscheibe h (Fig. 2) versehen, welche durch ein kleines Fenster i (Fig. 4) auf der oberen Seite abgelesen wird. Zum Drehen derselben dient ein knopf-förmiger Griff k , welcher gegen einen Anschlag stößt, wenn der Index auf o weist, so dass die an der Theilscheibe abgelesene Zahl direkt den Drehungswinkel gibt, falls der Griff ursprünglich am Anschlag stand. Soll etwa ein Kantenwinkel gemessen

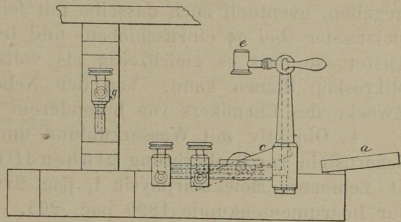


Fig. 3.

werden, so ist es hierbei nöthig, erst eine Kante den Theilstrichen des Okularmikrometers r (Fig. 2) parallel zu stellen, ohne die Theilscheibe aus ihrer Null-Lage zu bringen. Zu diesem Zwecke ist auf die Theilscheibe ein zweites drehbares Tischchen, das eigentliche Objektischchen l aufgesetzt. Dasselbe kann leicht herausgehoben und gereinigt werden, was sich beim Arbeiten mit Lösungen häufig als nöthig erweist.

Die Mikrometertheilstriche geben die Schwingungsrichtung des Analysators an, dessen Polarisationsebene gegen die des Polarisators gekreuzt ist. Dreht man zunächst das kleine Tischchen so, dass eine Krystallkante den Mikrometerstrichen parallel läuft und dreht dann weiter die Theilscheibe, bis der Krystall dunkel erscheint, so gibt der abgelesene Winkel ohne weiteres den Winkel der einen Hauptschwingungsrichtung des Krystalls mit der betr. Kante.

Will man im gewöhnlichen Licht beobachten, so genügt dazu,

den Hohlspiegel in die entgegengesetzt schiefe Lage zu drehen und den Analysator aus dem Tubus herauszuziehen. Um rasch wieder polarisirtes Licht zu erhalten, ist der Hohlspiegel mit einem Anschlag m versehen, welcher ihn festhält, sobald die richtige Stellung beim Zurückdrehen erreicht ist.

Zur Beobachtung bei Lampenlicht ist endlich ein Schieber n (Fig. 2) mit blauem Glas beigegeben, welcher in einen Schlitz über dem Objektiv eingeschoben wird und bezweckt die allzugrelle Beleuchtung zu dämpfen und die gelbe Farbe des Lampenlichts zu compensiren, so dass die Objekte fast wie bei Tageslicht erscheinen.

Die Mikrometerschraube s kann im Verein mit dem Index t zu Dickenmessungen benutzt werden. Die Schrauben u dienen zur Centrirung des Objektivs.

Außer diesen Haupttheilen werden dem Mikroskop von der Firma auf Wunsch noch verschiedene andere Nebenapparate beigegeben, eventuell auch dasselbe mit feiner Einstellung und Nicolpolarisator (bei qq einzuschieben) und Bertrand'scher Linse ausgerüstet, so dass es gleichzeitig als vollkommenes mineralogisches Mikroskop dienen kann. Von den Nebenapparaten sind für die Zwecke des Chemikers von besonderem Nutzen:

1) Objektiv mit Wasserkühlung und Objektisch mit Asbestschornstein zur Beobachtung glühendflüssiger Präparate. (Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, pag. 226 Fig. 403 und Zeitschrift für Instrumentenkunde 1890 pag. 205.)

2) Objektisch für Elektrolyse. (S. O. L., Molekularphysik I, 834).

3) Apparat für Momentanphotographie. (Ibid. I, 439 Fig. 90.)

Ferner sei darauf hingewiesen, dass zur Demonstration der Erscheinungen vor größerer Zuhörerzahl elektrische Projektionsmikroskope (ibid. I, 447 und Zeitschr. f. Instrum. 1890 pag. 206) gebaut werden vom Mechaniker E. Feldhausen in Aachen.