

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band I. Jahrgang 1871.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1871.

In Commission bei G. Franz.

Herr Buchner spricht:

„Ueber die Bildung durchsichtiger, dem Steinsalze ähnlicher Salzwürfel“.

Es ist bekannt, dass beim Eindampfen einer Auflösung von Chlornatrium unter den gewöhnlichen Umständen dieses Salz nie in dem natürlichen Steinsalze gleichartigen durchsichtigen Würfeln krystallisirt. Beim Salzsieden, auch wenn dieses noch so langsam geschieht, bilden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Würfel, welche sich während des Einsiedens, indem sich am Rande derselben neue Würfelchen anlegen, zu weissen undurchsichtigen würfeligen Krystallen von der bekannten Mülhtrichterform vergrössern. Nicht anders ist es, wenn man eine Lösung von Kochsalz bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft verdampfen lässt; hat die Flüssigkeit den gehörigen Grad der Sättigung erreicht, so bilden sich ebenfalls an der Oberfläche der Flüssigkeit Gruppen von allmählig zu Boden fallenden undurchsichtigen kleinen Würfeln. Daraus folgt, dass das natürliche Steinsalz sich unter anderen Bedingungen gebildet haben musste, als das durch Eindampfen einer Salzlösung künstlich gewonnene Kochsalz.

Herr Mohr hat vor ein Paar Jahren durch einige Beobachtungen, welche in Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1868, Bd. 135, S. 667 in einem Aufsatze „*Ueber Steinsalzbildung*“ beschrieben sind, die Bedingungen ausgemittelt, unter welchen das Kochsalz aus einer reinen Lösung in durchsichtigen Würfeln wie das Steinsalz zu krystallisiren vermag. Er bemerkte nämlich in einer gesättigten Kochsalzlösung, welche mehrere Monate lang in einem

hohen Glase an einem kühlen Orte stehen geblieben war, eine Anzahl regelmässiger kleiner Würfel auf dem Boden des Glases. Da die Krystalle hier fest hafteten, alle einzeln sassen und nicht in Krusten zusammenhingen, so war klar, dass dieselben sich nicht an der Oberfläche der Salzlösung, sondern auf dem Boden gebildet hatten. Es musste in diesem Falle eine den Sättigungspunkt überschreitende Concentration, eine Uebersättigung der Salzlösung stattgefunden haben, deren Ursache Hr. Mohr durch die Annahme erklärt, dass eine Salzlösung in Berührung mit anderen Körpern, z. B. Glas, eine grössere Menge Kochsalz müsste enthalten können, als wenn noch Kochsalz vorhanden ist. Um diess zu prüfen, wurde eine durch längere Berührung mit reinem Steinsalze vollkommen gesättigte Kochsalzlösung in einem offenen Becherglase auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Schon nach einigen Stunden war eine Gewichtsabnahme bemerkbar, aber erst am dritten Tage zeigten sich Spuren von Krystallen und die Salzflüssigkeit, welche anfangs nahe 150 Grm. wog, hatte 0,282 Grm. Wasser verloren. Diese konnten nach dem bekannten Löslichkeitsverhältniss für Chlornatrium ¹⁾ 0,102 Grm. Kochsalz lösen, und diess war die Menge, welche die Flüssigkeit in Berührung mit Glas mehr enthalten konnte, als in Berührung mit Steinsalz. Wurde nun das Glas bedeckt, um fernere Verdunstung zu verhindern, so wuchsen die Krystalle langsam, bis die Flüssigkeit wieder auf ihre normale Sättigung mit Kochsalz zurückgegangen war. Diese Ausgleichung konnte nur allmäh-

1) Der Unterschied der Löslichkeit des Kochsalzes in kaltem und warmem Wasser ist bekanntlich gar nicht gross; 100 Theile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 35,87 Thle. und bei 100° C. nur 39,92 Th. Chlornatrium auf.

lig durch Diffusion geschehen, indem die an den Krystallen befindliche Flüssigkeit ärmer an Gehalt wurde und durch die ungleiche Dichtigkeit mit den höheren Schichten diffundirte. Gegen Ende musste die Diffusion immer langsamer stattfinden, weil der Unterschied in der Dichtigkeit immer abnahm, und wenn die Lösung auf das normale specifische Gewicht 1,025 zurückgekommen war, so hörte die Diffusion und das Wachsen der Krystalle auf. Ist aber die Verdunstung nicht gehemmt, dann tritt zunächst an der Oberfläche der auf den normalen Grad der Sättigung gelangten Flüssigkeit wieder Uebersättigung ein, die Lösung diffundirt nach unten, bis endlich der Zustand der Uebersättigung in der ganzen Flüssigkeit vorhanden ist. Geschieht nun die Verdunstung sehr langsam, so dass die Uebersättigung an der Oberfläche Zeit hat, bis auf den Boden zu diffundiren, so setzen sich die Krystallwürfel eher an das feste Glas als an die flüssige Lösung ab. Geht aber die Verdunstung rasch vor sich, so wird die Flüssigkeit früher übersättigt, als sie bei dem geringen Unterschied im specifischen Gewichte diffundiren kann, was alles Herr Mohr durch Versuche bestätigte. Er brachte die durch sehr langsames Verdunsten der Salzlösung erhaltenen Kochsalzwürfel in eine gesättigte Lösung von reinem Steinsalz. Geschah die Verdunstung im offenen Glase in der Sommerwärme etwas rasch, so bedeckte sich der Boden mit Krystallmehl und die Würfel selbst wurden mit kleinen Würfeln übersäet. Wurden diese abgewischt und aufs neue in gesättigte Salzlösung gebracht, dann aber für eine langsame Verdunstung gesorgt, so wuchsen die Würfel ganz regelmässig und blieben dabei vollkommen glasartig durchsichtig. Ebenso vergrößerte sich ein wirklicher Steinsalzwürfel in gesättigter, sehr langsam verdunstender Salzlösung binnen vier Monaten beinahe um das Achtfache seines Gewichtes, ohne an Glanz

und Durchsichtigkeit, sowie an Regelmässigkeit der Form zu verlieren.²⁾

Die Theorie der Steinsalzbildung besteht also nach Herrn Mohr darin, dass die Kochsalzlösung durch Verdunstung eine Uebersättigung annehmen kann, die aber in Berührung mit Kochsalz nicht bestehen zu bleiben vermag. An der Oberfläche findet durch Verdunstung die Uebersättigung statt, durch Diffusion gelangt sie an den Boden der Flüssigkeit, wo die Steinsalzkristalle liegen und der übersättigten Lösung ihren Ueberschuss von Kochsalz wieder entziehen, wodurch diese leichter gewordene Flüssigkeit mit der oberen übersättigten wieder wechselt, dies findet so lange statt, als die Verdunstung dauert, und die Salzmenge, welche sich in der Flüssigkeit über den Sättigungspunkt ansammelt, wird ihr am Boden immer wieder durch Steinsalzbildung entzogen.

Ich hatte in letzter Zeit ebenfalls Gelegenheit einige Beobachtungen über die Bildung regelmässiger durchsichtiger Salzwürfel zu machen. Während Herr Mohr die Bedingungen der Steinsalzbildung in reiner Kochsalzlösung ausmittelte, sind aber meine Beobachtungen über die Entstehung durchsichtiger Krystalle und zwar nicht nur von Chlornatrium, sondern auch von diesem isomorphen Chloriden mit Salzgemischen gemacht worden. Dieselben mögen einen Beitrag zur Kenntniss der noch nicht häufig wahrgenommenen Krystallisation solcher dem natürlichen Steinsalze ähnlicher durchsichtiger Würfel bilden und zugleich zeigen, welche scharfe Trennung verschiedener Salze bisweilen durch Krystallisation stattfindet.

So beobachtete ich, dass sich sehr schöne Kochsalzwürfel auf dem Boden eines Fasses gebildet hatten, in welchem ein Paar Jahre lang Salzmutterlauge von der Saline

2) Nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Mohr.

zu Berchtesgaden in meinem Laboratorium stehen geblieben war. Das Fass war, nachdem man den zur Analyse nöthigen Theil der Mutterlauge herausgenommen hatte, wieder gut verschlossen worden, aber mit der Zeit sickerte ein Theil der Flüssigkeit am unteren Theile des Fasses heraus und kam hier zur Verdunstung, was durch das poröse Ziegelpflaster, auf welchem das Fass stand, begünstigt wurde.

Als man hierauf das schadhaft gewordene Fass öffnete und seines flüssigen Inhaltes entleerte, fand man auf dem Boden eine grosse Menge der regelmässigsten Salzwürfel, theils lose, theils zu Krusten vereinigt, wovon ein Fragment von Herrn Collegen v. Kobell als ein wahres Kabinetsstück zur Demonstration künstlicher Steinsalzbildung in der Mineraliensammlung der k. Universität dahier aufbewahrt wird. Diese Salzwürfel, wovon einige eine ziemlich bedeutende Grösse haben, sind zwar nicht vollkommen klar, sondern wegen Einmischung ganz geringer Spuren von Schlammtheilchen schwach opalisirend, lassen aber in Beziehung auf Glanz, Glätte der Flächen und Schärfe der Kanten nichts zu wünschen übrig.

Diese Salzwürfel bildeten sich ganz unter den von Hrn. Mohr ausgemittelten Bedingungen für die Steinsalzbildung. Eine Verdunstung nach Oben konnte in dem gut verschlossenen Fasse nicht stattfinden, mithin war auf der Oberfläche der gesättigten Salzlösung auch keine Krystallisation möglich. Diese erfolgte sehr langsam und ruhig in den untersten Schichten der Flüssigkeit, wo in Folge des Durchsickerns durch die Poren des Fasses Verdampfung und Uebersättigung der Salzlauge statt hatte. In dem Masse als das Salz herauskrystallisirte und die Lauge wieder auf den früheren Grad der Sättigung zurückkehrte, trat auch durch weiteres Durchsickern und Verdunsten von Wasser wieder Uebersättigung der die Salzkryställchen umgebenden Flüssigkeit ein; die Salzwürfel konnten hier mitten in einer lange auf

ziemlich gleichem Grade der Concentration bleibenden Flüssigkeit langsam unter Bedingungen wachsen, welche zur Bildung regelmässiger Krystalle kaum günstiger gedacht werden können.

Eine zweite Beobachtung der Bildung durchsichtiger Kochsalzwürfel machte ich an einer Mischung von flüssigem Eisenchlorid und Chlornatrium, welche ich herstellte, um zu sehen, ob sich nicht durch langsame Verdampfung derselben ein Doppelsalz in Krystallen erhalten lasse, welches als blutstillendes Mittel besser angewendet werden könnte, als das immer mehr oder weniger freie Säure enthaltende flüssige Eisenchlorid, welches auf den Wunden einen brennenden Schmerz verursacht. Nachdem die Mischung in der Wärme concentrirt worden war, schied sie in der Kälte ein Haufwerk kleiner Kochsalzkrystalle ohne Eisenchlorid aus. Die davon abgegossene dicke Eisenflüssigkeit blieb dann bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen lang in einer mit Papier bedeckten Schale stehen und als sie hierauf in ein anderes Gefäss gegossen wurde, fanden sich auf dem Boden der Schale ganz schöne kleine Kochsalzwürfel, welche nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier vollkommen klar und farblos wie das reinste Steinsalz erschienen.

Auch hier krystallisirte das Chlornatrium, welches dieser Beobachtung zufolge zum Eisenchlorid noch weniger Verwandtschaft zeigt als das Chlorammonium, offenbar auf dem Boden und nicht an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo nicht wohl eine Uebersättigung stattfinden konnte, weil im Gegentheil hier Feuchtigkeit aus der Luft angezogen und die Lösung dünner wurde; denn es ist bekannt, dass eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid beim Stehen an der Luft noch viel Wasser aufnimmt und dadurch dünnflüssig wird. Ich glaube, dass gerade die Eigenschaft des Eisenchlorides, den es umgebenden Medien Wasser zu entziehen, in dem gegebenen Falle die Bildung regelmässiger Koch-

salzkrystalle begünstiget habe. Hier befand sich eine gesättigte Lösung von Eisenchlorid neben einer solchen von Kochsalz; indem die Theilchen der ersteren denjenigen der letzteren in den unteren Schichten der Mischung langsam Wasser entzogen, trat bei diesen eine allmähliche Uebersättigung und mithin die Bedingung zu einer regelmässigen Krystallbildung ein. Auch andere zerfliessliche Salze scheinen aus derselben Ursache der Steinsalzbildung günstig zu sein. Bei der oben beschriebenen Bildung von schönen Steinsalzwürfeln in einer Salinenmutterlauge befanden sich die Theilchen der gesättigten Kochsalzlösung in Berührung mit denjenigen einer concentrirten Lösung des Chlormagnesiums, welches bekanntlich eines der hygroskopischsten Salze ist und deshalb der damit gemischten Kochsalzlösung Wasser entziehen kann.

Ebenso wie das Chlornatrium lässt sich nach meiner Erfahrung auch das Chlorkalium in ganz durchsichtigen Würfeln erhalten, wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit sehr langsam verdunste und die Krystallisation am Boden stattfinde.

Bei einer gerichtlichen Untersuchung hatte ich ein wässeriges, aus dem Blute einer mit Cyankalium vergifteten Dame gewonnenes Destillat auf Blausäure zu prüfen, zu welchem Zwecke ein Theil der Flüssigkeit mit Kalilauge, dann mit wenigen Tropfen Eisenoxydoxydullösung vermischt und zuletzt mit Salzsäure angesäuert wurde, wobei wirklich die bekannte Berlinerblau-Bildung erfolgte. Diese Mischung blieb in einem mit Papier bedeckten Becherglase zufällig in einem Schranke mehrere Monate lang stehen; als mir das Glas wieder in die Hand kam, war der Inhalt desselben zu einer festen Masse eingetrocknet, in deren Mitte mehrere kleine, aber vollkommen farblose und durchsichtige Würfel von Chlorkalium, umgeben von Berlinerblau lagen; am Rande dieses Verdampfungsrückstandes befand sich eine Efflor-

escenz einer eisenhaltigen Salzmasse. Auffallend war hier die scharfe Scheidung der in der Salzlösung suspendirten Theilchen des Berlinerblaus von den herauskrystallisirenden Salzwürfeln, welche keine Spur Berlinerblau einschlossen. Auch die Stellen des Glasbodens, an welchen die Salzwürfel lose adhärirten, waren fast vollkommen frei von Berlinerblau; sie stellten nach Herausnahme der Krystalle von Berlinerblau scharf umgränzte farblose Quadrate dar, die Flächen bezeichnend, womit die Würfel auf dem Glase lagen.

Mit Theertheilen verunreinigten Salmiak hat man schon öfters in wohlausgebildeten braun gefärbten Würfeln krystallisirt erhalten, aber aus einer reinen Auflösung krystallisirt dieses Salz in der Regel nicht deutlich. Glasartig durchsichtige, obwohl nicht vollkommen regelmässige Krystalle von Chlorammonium fand ich in einem Glase vor, in welchem viele Jahre lang eine Auflösung von Kupferchlorid und Salmiak, der sogenannte Köchlin'sche Kupferliquor, *Liquor Cupri ammoniato-muriactici*, aufbewahrt worden war. Wegen nicht vollkommenen Verschlusses dieses Glases mit einem Glasstöpsel verdunstete nach und nach das Wasser der Flüssigkeit und die Salze blieben im krystallisirten Zustande zurück. Auch bei dieser Krystallisation fand theilweise eine scharfe Trennung der Salze statt. Die den grössten Theil des Bodens vom Glase bedeckenden Salmiakkrystalle erschienen nicht nur durchsichtig, sondern auch ganz farblos und kupferfrei; alles Kupferchlorid war, mit einem Theile Chlorammonium zu Kupfersalmiak verbunden, an den Seiten als wohlausgebildete blaue oktaëdrische Krystalle abgelagert.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen beweisen also, dass auch aus gemischten Salzlösungen dem Steinsalze ähnliche durchsichtige Salzwürfel krystallisiren können, wenn die Verdunstung des Wassers sehr langsam erfolgt und die

Krystallisation des Salzes am Grunde der Flüssigkeit vor sich geht. Auch das natürliche Steinsalz hat sich aus einer gemischten Salzlösung abgelagert. Ja es scheint den oben beschriebenen Beobachtungen zufolge die Gegenwart gewisser anderer, besonders hygroskopischer Salze die Steinsalzbildung eher zu begünstigen, als zu hemmen. Das bei der Krystallisation aus gemischten Lösungen stattfindende gegenseitige Abstossen ungleichartiger Moleküle neben gleichzeitiger Anziehung der gleichartigen bringt, wie obige Fälle zeigen, manchmal eine scharfe Trennung der aus der Lösung krystallisirenden Salze hervor.

