

XVIII. Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates.

Theil VI.

Schwellenwerth und Höhenwerth der Lösungsgenossen bei ihrem Einflusse auf die Krystallisation.

Von

Heinrich Vater in Tharandt.

Wie im Theile I dieser Untersuchungen mehrfach beschrieben und daselbst als Ergebniss 4 aufgeführt worden ist¹⁾, beeinflussen die einzelnen Lösungsgenossen je nach der Menge, in welcher sie zugegen sind, die Krystallisation in verschiedener Weise. Einige der in den folgenden Theilen vorgeführten Versuche haben darauf hingewiesen, dass nicht jede beliebige, noch so kleine Menge der Lösungsgenossen einen Einfluss ausübt, sondern dass zur Erzielung bemerkbarer Einflüsse zwar ihrem genauen Werthe nach z. Z. noch unbekannte, aber von Null merklich verschiedene Mengen nothwendig sind. So konnte unmittelbar erkannt werden, dass einer der beiden Farbstoffe, deren Einfluss im Theile III beschrieben worden ist, nur oberhalb einer gewissen Concentration mit dem Calciumcarbonat zugleich auskrystallisirt und dasselbe dilut färbt²⁾. 0,005 Grammäquivalent und noch geringere Mengen Chlornatrium im Liter beeinflussen die Krystallisation des Calciumcarbonates nicht³⁾, während 0,13, 0,2 und 1 Grammäquivalent die Krystallisation deutlich beeinflussen⁴⁾. Auch wurde beobachtet, dass das Calciumcarbonat ohne Formänderung eine geringe Menge eines solchen Farbstoffes in sich aufnehmen kann, welcher in grösserer Menge seine Zerfaserung und somit das Entstehen von garbenförmigen Aggregaten herbeiführt⁵⁾. Schliesslich wurden gewisse Erscheinungen bei dem Auf-

1) Diese Zeitschr. 1893, **21**, 488.

2) Ebenda 1895, **24**, 376.

3) Ebenda 1895, **24**, 388.

4) Ebenda 1893, **21**, 454 (Versuch 5), 478 (Versuch 25 und 26) und 455 (Versuch 6).

5) Ebenda 1895, **24**, 401.

treten der scheibenförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates erst durch die Annahme erklärlich, dass der vorausgesetzte Lösungsgenosse nur einwirkt, wenn er eine bestimmte Menge erreicht oder überschreitet. Entsprechendes lassen auch die Mittheilungen anderer Beobachter erkennen, wenn es auch in der Regel nicht besonders berichtet wird. Orlow, welcher die Einwirkung verschiedener Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Natriumchlorids untersucht hat, betont jedoch, dass der von ihm beobachtete Einfluss nur bei einer gewissen, genügend starken Concentration der Lösung eintritt¹⁾. Dieses Verhalten der Lösungsgenossen erinnert lebhaft an den Begriff »Schwellenwerth«, welcher seit längerer Zeit in der Psychologie angewendet wird.

Wundt hat diesen Begriff 1874 in folgender Weise eingeführt²⁾:

»Die unmittelbare Erfahrung lehrt nämlich, dass es einerseits eine untere Grenze giebt, diessseits welcher die Reizbewegung zu schwach ist, um eine merkliche Empfindung zu verursachen, und dass andererseits eine obere Grenze existirt, über die hinaus eine Steigerung der Reizstärke die Intensität der Empfindung nicht mehr weiter zunehmen lässt. Man bezeichnet jene erste Grenze als die Reizschwelle, die zweite wollen wir die Reizhöhe nennen³⁾. Die Thatsachen der Reizschwelle und der Reizhöhe bedeuten somit, dass die Empfindung nicht bei einem unendlich kleinen, sondern erst bei einem endlichen Werthe der Reizstärke, dem Schwellenwerthe des Reizes, beginnt, und dass er nicht bis zu einem unendlich grossen Werthe gesteigert werden kann, sondern bereits bei einer endlichen Maximalstärke, dem Höhenwerthe des Reizes, zu wachsen aufhört. Sollte sich demnach die Empfindung proportional dem Reize verändern, so wäre solches jedenfalls nur zwischen diesen beiden Grenzwerten möglich.«

1) P. P. Orlow, Ueber die Veränderung der Krystallform des Chlornatriums im Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzung, sowie mit einigen Eigenschaften der Lösungen, woraus dieses Salz sich ausscheidet. Protok. d. 18. Sitzung der Moskauer naturforsch. Gesellsch., chem. Abth., citirt nach dieser Zeitschr. 1895, 24, 515.

2) Wilhelm Wundt, Grundzüge der physiologischen Psychologie. Leipzig 1874, S. 282. — In den folgenden Auflagen dieses Werkes hat Wundt die oben citirte Stelle beträchtlich erweitert. Da jedoch diese Erweiterungen den Sinn der Stelle nicht ändern und die obige kurze Fassung, sowie die Anwendung der Worte »Schwellenwerth« und »Höhenwerth« sich für den vorliegenden Zweck besonders eignet, so habe ich diese ursprüngliche Fassung citirt.

3) An dieser Stelle findet sich bei Wundt folgende Fussnote: »Der metaphorische Ausdruck Schwelle rührt von Herbart her. Er nannte diejenige Grenze, welche die Vorstellungen bei ihrem Bewusstwerden zu überschreiten scheinen, die Schwelle des Bewusstseins (Psychologie als Wissenschaft, Werke, 5, S. 544). Von Fechner wurde dieser Ausdruck auf das Empfindungsmaass übertragen (Elemente der Psychophysik 1, S. 238). Es scheint mir angemessen, für den der Schwelle gegenüberstehenden maximalen Grenzwerth ebenfalls eine kurze Bezeichnung einzuführen, wofür ich den Ausdruck Reizhöhe vorschlage.«

Die oben angeführten Erscheinungen, welche mich zunächst an den »Schwellenwerth« erinnerten, sind nicht die einzigen bisher beschriebenen Vorgänge, welche sich ausschliesslich zwischen nicht-organisirten Körpern abspielen und eine »Reizschwelle« erkennen lassen. So hat Bodländer¹⁾ eine solche Erscheinung gefunden und bei deren Beschreibung ebenfalls die Bezeichnung »Schwellenwerth« angewendet. Bei der Untersuchung des Einflusses von wasserlöslichen Substanzen auf den Absatz von Kaolin, der als feinste Trübe im Wasser schwebt, gelangte Bodländer zu folgendem Ergebnisse²⁾: »Es giebt also für jeden Kaolinsuspensionen klärenden Körper einen Schwellenwerth der Concentration, unter welchem er ohne Einfluss auf die Klärung ist, während oberhalb des Schwellenwerthes die klärende Wirkung rasch zunimmt.« Eine eingehende Untersuchung über einen Schwellenwerth im Gebiete der Krystallographie hat Ostwald in seinen »Studien über Bildung und Umwandlung fester Körper«³⁾ angestellt, wenn auch hierbei die Bezeichnung »Schwellenwerth« nicht zur Anwendung gelangte. In den eben erwähnten Studien hat Ostwald u. A. für einige krystallinische Substanzen festgestellt, welche Mengen von ihnen mindestens erforderlich sind, um in ihrer metastabilen übersättigten Lösung Krystallisation hervorzurufen.

Diese Analoga zum Schwellenwerthe lassen vermuthen, dass es wohl auch im Gebiete derartiger Vorgänge zwischen nicht-organisirten Körpern Analoga zum Höhenwerthe gebe, wenn auch noch nicht auf solche aufmerksam gemacht worden ist. Folgende Erscheinung nachzuweisen, dürfte jedoch nur eine Frage der Zeit sein. Durch die Gegenwart gewisser Salze als Lösungsgenossen wird der Krystallwassergehalt der sich sonst mit höherem Wassergehalte ausscheidenden Krystalle herabgesetzt und krystallisiren manche sonst mehr oder minder viel Krystallwasser aufnehmende Verbindungen bei genügender Menge jener Lösungsgenossen wasserfrei aus⁴⁾. Damit nun der Lösungsgenosse überhaupt eine Herabminderung des Krystallwassergehaltes hervorruft, muss er mindestens in einer gewissen Menge vorhanden sein: dies ist sein Schwellenwerth bei der Beeinflussung des Krystallwassergehaltes. Um jedoch die betreffende Verbindung zu veran-

1) G. Bodländer, Versuche über Suspensionen. I. N. Jahrb. f. Min. etc. 1893, 2, 147. — Bodländer spricht an jener Stelle, an welcher er die betreffende Erscheinung zum ersten Male erwähnt, von einem »Grenz- oder Schwellenwerth« (a. a. O. S. 156). Der Ausdruck »Grenzwerth« ist aber nicht so bezeichnend, wie »Schwellenwerth«, welches Ausdruckes sich auch Bodländer fernerhin ausschliesslich bedient.

2) a. a. O. S. 158.

3) W. Ostwald, Studien über Bildung und Umwandlung fester Körper. 4. Abhandlung: Uebersättigung und Ueberkaltung. Zeitschr. f. phys. Chem. 1897, 22, 289.

4) Vergl. hierüber z. B. Reinhard Brauns, Chemische Mineralogie 1896, S. 144: Einfluss der Lösungsgenossen auf den Wassergehalt der sich ausscheidenden Verbindungen.

lassen, dass sie wasserfrei krystallisirt, ist wohl in den meisten Fällen eine andere und zwar grössere Menge der Lösungsgenossen nothwendig. Die kleinste hierzu ausreichende Menge wäre der Höhenwerth bei der vorliegenden Einwirkung.

Bei dieser Sachlage empfehle ich, die Ausdrücke »Schwellenwerth« und »Höhenwerth«, wie bereits oben geschehen, für die entsprechenden Mengen der Lösungsgenossen bei ihrem Einflusse auf die Krystallisation anzuwenden. Hierbei entspricht dem »Reiz« der ursprünglichen Definition die Gegenwart eines Lösungsgenossen, der »Reizstärke« die Menge des Lösungsgenossen, d. h. seine Concentration (angegeben durch die in 4 Liter Lösung enthaltene Anzahl von Grammäquivalentgewichten oder Grammmolekulargewichten), und an Stelle der »Empfindung« tritt die Beeinflussung ¹⁾.

Eine nach Vollständigkeit strebende Untersuchung des Einflusses der Lösungsgenossen hat also auch zu versuchen, die Schwellen- und die Höhenwerthe zu ermitteln. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass der Einfluss des Lösungsgenossen nur zwischen den Mengen Null und jener Menge untersucht werden kann, bei welcher die Lösung an ihm gesättigt ist. Es giebt nun keinen Grund für die Annahme, dass der Schwellen- und Höhenwerth stets innerhalb dieser thatsächlich herstellbaren Concentrationen liegen. In Folge dessen müssen wir annehmen, dass drei Fälle möglich sind. Erstens: bei der Sättigung der Lösung ist der Schwellenwerth noch nicht erreicht. In diesem Falle findet eine Beeinflussung nicht statt. Zweitens: die zur Sättigung erforderliche Menge liegt zwischen dem Schwellen- und dem Höhenwerthe; dann lässt sich nur der erstere beobachten, und die Einwirkung steigt, so lange es möglich ist, die Menge des Lösungsgenossen zu steigern. Drittens: beide Werthe liegen unter der zur Sättigung nöthigen Menge; dann können sie beide beobachtet werden.

Bei den Versuchen, diese Schwellen- und Höhenwerthe zu bestimmen, werden sich wahrscheinlich so mancherlei unerwartete Verhältnisse einstellen, dass es zweckmässiger erscheinen dürfte, solche Bestimmungen ohne weiteres praktisch zu versuchen, als vorher über die möglicherweise dabei auftretenden Schwierigkeiten Vermuthungen aufzustellen.

Tharandt, mineralog. Institut der königl. Forstakademie, Juni 1898.

1) Da der Schwellen- und der Höhenwerth bestimmte Reizstärken = Concentrationen darstellen, so sind diese Ausdrücke unmittelbar auf den Lösungsgenossen und nicht auf dessen Concentration zu beziehen. Es heisst also: »Schwellen- und Höhenwerth des Lösungsgenossen« und nicht: »Schwellen- und Höhenwerth der Concentration des Lösungsgenossen«. Daher kann ich dem Ausdrücke nicht vollkommen beipflichten, wenn Bodländer a. a. O. vom »Schwellenwerth der Concentration« spricht.
