

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens
de Wet van 25 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

Nº. 22. Amsterdam, 3 Juni 1905. 2^e Jaargang.

INHOUD: Dr. F. M. JAEGER, Over enkele problemen der hedendaagsche Kristalkunde en haar belang voor de studie der Chemie. — Congres voor Chemie en Pharmacie te Luik, 27-30 Juli 1904. — Personalía, vergaderingen, enz.

Over enkele problemen der hedendaagsche Kristalkunde en haar belang voor de studie der Chemie.

DOOR

F. M. JAEGER.

§ 1. Terwijl zich de theoretische en experimenteele natuurwetenschap gedurende eene langere periode der 19^e eeuw hoofdzakelijk met het onderzoek der gasvormige en vloeibare aggregaattoestanden heeft beziggehouden, begint zij, — en wel niet het minst hier te lande. — in de laatste jaren hare aandacht meer en meer ook aan den *vasten* aggregaattoestand te wijden.

De talrijke onderzoekingen, door Hollandsche en buitenlandsche scheikundigen en kristallonomen, meest volgens de methoden en principes der nieuwe chemie verricht, over de omzettingen en evenwichten, welke in vaste fasen optreden kunnen, mogen als sprekende bewijzen voor het gezegde gelden.

Dat dientengevolge ook de wetenschap van den normaaltoestand der vaste materie, de *Kristallonomie*, meer en meer aan belang moet gaan winnen, en dat hare methoden van onderzoek, zoowel als hare inzichten en voorstellingen van den molekulairen bouw der vaste fasen, alsmede de kennis der betrekkingen, waarin deze bouw tot de bijzondere chemische geaardheid der kristallen staat, — meer en meer gemeengoed dienen te worden van allen, die zich met de studie der zoogenaamd levenlooze natuur bezighouden, is een natuurlijke, doch dringende eisch des tijds.

In overeenstemming daarmee zij het mij vergund, hier voor een

ruimeren kring van lezers een eenigszins overzichtelijk beeld te geven van den stand van enkele der belangrijkste problemen op dit gebied, en in groote trekken den weg te toonen, waarlangs, mijns inziens, in de naaste toekomst het onderzoek, experimenteel en theoretisch, moet gericht zijn, om de vele nog open vraagstukken met de hoop op eenig succes te kunnen benaderen. Te meer acht ik zulks gewenscht, aangezien de belangstelling voor de kristallonomie, ten gevolge van langdurige universitaire misstanden, bij onze Hollandsche chemici nog weinig gewekt is kunnen worden, en tot nu toe slechts een zeer klein onderdeel dezer wetenschap, de zoogenaamde „mikrochemie”, uit zuiver praktische gronden eene meer algemeene belangstelling tot zich heeft weten te trekken. En toch is het juist deze mikrochemie, die gebaseerd is op een der *minst* konstante eigenschappen der gekristalliseerde stof, n.l. op den uitwendigen „habitus” harer begrenzing!

Eene nadere beschouwing van het zoogenaamde „kristallisatie-proces”, van den nog steeds hoogst mysterieuzen „groei” van het kristal, en zulks in verband met de thans gangbare opinies omtrent den molekulairen bouw der kristalfase, moge hier dan ook in eerste instantie hare plaats vinden.

§ 2. De twee fundamenteele eigenschappen van elke kristalfase zijn hare *homogeniteit* en hare *anisotropie*. De eerste sluit in, dat rondom elk punt der oneindig uitgestrekt gedachte fase de ruimte-toestand volkomen identiek is met dien om elk ander punt. Dit geldt natuurlijk evenzeer voor hare moleculaire aggregatie: elk molekuul, waar ter plaatse ook, moet steeds op dezelfde wijze door het totaal van alle andere molekulen omgeven zijn. Een onmiddelijk gevolg daarvan is, dat in alle onderling *evenwijdige* richtingen der fase de moleculaire rangschikking dezelfde moet wezen.

De *anisotropie* daarentegen involveert eene *wetmatige verandering van den fysischen toestand der fase met die der richting, waarin genoemde toestand wordt beschouwd*; die fysische toestand wordt ons bekend door het gedrag der fase ten opzichte van de van buiten, in de beschouwde richtingen op haar werkende krachten. In 't algemeen zijn *niet*-parallele richtingen der fase fysisch-ongelijkwaardig; daarentegen sluit het beginsel der homogeniteit eene gelijkwaardigheid van alle parallele richtingen in. In ongelijkwaardige richtingen zal de moleculaire bouw zijnerzijds óók ongelijk zijn.

Richtingen eener kristalfase, welke voor een bepaalde eigenschap fysisch ongelijkwaardig zijn, behoeven daarom nog niet tegelijk voor alle andere eigenschappen óók ongelijkwaardig te zijn: zoo kunnen

b. v. kristalfasen in *alle* richtingen ten aanzien hunner warmtegeleiding, optische verschijnselen, etc. zelfs volkomen isotroop zijn, en toch met betrekking tot hunne elastische verschijnselen anisotroop.

In elke kristalfase bestaat nu echter steeds een *eindig* aantal richtingen, welke de zeer bijzondere eigenschap hebben, om voor *alle* fysische eigenschappen der fase *tegelijk* gelijkwaardig te zijn; deze richtingen zijn niet willekeurig ten opzichte van elkaar in de ruimte gelegen, maar volgens bepaalde, wiskundig formuleerbare wetten gerangschikt. Deze wetten heeten *symmetrie-wetten*,

Het beginsel der „symmetrie” is ons uit het dagelijksch leven, door de waarneming der ons omringende natuur, al van kind-af vertrouwd. Het vindt zijne uitdrukking in den vorm der bloesems en bladeren, der lagere en hogere dier-vormen, in de strenge bouwstijlen der architectuur, —niet minder duidelijk dan in de wereld der kristallen.

Het bezit van bepaalde symmetrie-eigenschappen eener fase maakt dat de homogene, regelmatige molekuulstructuur, welke zij bezit, ook *niet*-parallele richtingen moet vertoonen, waarin de moleculaire aggregatie dezelfde is. Voor eene bepaalde chemische stofsoort, is, onder gelijke omstandigheden, die haar toekomende symmetrie der moleculaire aggregatie *konstant*.

§ 3. Het zijn nu deze fundamenteele eigenschappen der kristalfasen: *homogeniteit*, *anisotropie* en *symmetrie*, welke den grondslag moeten vormen voor alle beschouwingen omtrent den molekulairen bouw der kristallen. Zonder thans in eene diepergaande behandeling der hier ter sprake komende theorieën te treden, wensch ik kortelijk een denkbeeld te geven van de voornaamste resultaten, die na een eeuw van arbeid allengs verkregen zijn.

Den grondslag van onze inzichten in den molekulairen bouw van elk kristal vormt het beginsel eener regelmatige molekuulgroepeering, volgens een systeem van oneindig vele, kongruente, alzijdig aan elkaar geslotene *parallelipedische cellen*, in wier hoekpunten de kristalmolekulen geplaatst zijn. De kristalfase heeft eene *cellenstructuur*; alle, aldus parallelogrammatisch met molekulen bezette vlakken der structuur, kunnen de rol spelen van *mogelijke* kristalvlakken. Een mogelijk kristalvlak zou dus, bij enorme vergrooting, er uit moeten zien als een vischnet, welks knooppunten door molekulen zijn ingenomen, terwijl de mazen ervan louter kongruente parallelogrammen zijn. Naar analogie spreekt men dan ook van »net-vlakken” der moleculaire structuur.

Om redenen, welke hier niet verder uiteengezet kunnen worden,

heeft men nu elk der weegbare deeltjes, welke de knooppunten der netvlakken bezetten, te denken als een kompleks van n chemische molekulen $m_1, m_2, m_3 \dots m_n$, die op bepaalde wijze symmetrisch rondom dat knooppunt verspreid zijn, en wel zóódanig, dat door alle draaiingen of spiegelingen, waardoor de bijzondere symmetrie der kristalfase mathematisch bepaald is, m_1 achtereenvolgens met $m_2, m_3 \dots m_n$, enz. tot samenvalling kan gebracht worden.

Men kan dan bewijzen, dat de geheele structuur der fase uit n ineengeplaatste, kongruente, parallelipedische molekuulgroeperingen bestaat; in *elk* hunner zijn de deeltjes m parallel georiënteerd, maar elke twee der genoemde structuren zijn ten opzichte van elkaar gedraaid.

In elk geval is de basis der theorie steeds het parallelipedische molekulen-net, en ter vereenvoudiging der voorstelling zullen wij bij het volgende slechts dit in beschouwing nemen.

Een nader onderzoek der netvlakken leert, dat zij, al naar hunne ligging, grootere of kleinere mazen hebben; d. w. z. het *aantal* molekulen per vlakte-eenheid is voor al die net-vlakken niet hetzelfde. Deze, met de ligging der vlakken veranderlijke, »retikulaire dichtheid» nu, is eene uitdrukking voor de fysische ongelijkwaardigheid der mogelijke kristalvlakken; straks kom ik op deze kwestie nader terug.

§ 4. Beschouwen wij thans, toegerust met de kennis van dit schematische beeld der kristalstructuur, het kristallisatieproces wat nader.

Het feit, dat lichamen bij hunnen overgang uit den vloeibaren in den vasten toestand »kristalvorm» aannemen kunnen, is algemeen bekend, en het »omkristalliseeren» is eene der dagelijks terugkeerende operaties in de praxis van het laboratorium, daar de stof in dien toestand van afgescheiden kristal, op enkele later te bespreken uitzonderingen na, gewoonlijk vrij is van verontreinigende nevenbestanddeelen, en het omkristalliseeren derhalve eene belangrijke zuiveringsmethode is.

Opdat de oplossing eener stof tot het afzetten van kristallen geneigd zij, moet ze, al is 't ook maar uiterst weinig, *oververzadigd* zijn met betrekking tot de vaste stof.

Eene dergelijke oververzadiging ontstaat bijv., als eene bij eenige temperatuur verzadigde oplossing iets afkoelt; een deel der vaste stof scheidt zich af, en als die afscheiding zóó langzaam verloopt, dat de deeltjes gehoor kunnen geven aan hunne onderlinge richtkrachten en aan de daaraan gepaarde draaiingskoppels, dan voegen zij zich aaneen tot de regelmatige molekuul-systemen, waarvan boven sprake was.

Dat inderdaad eene „oververzadiging” bestaat, is in den nieuwsten tijd langs optischen weg aangetoond ¹⁾; het bedrag is echter relatief gering; bij kali-aluin bedroeg het verschil met de verzadigde oplossing 10 %, bij natriumchloraat 1 %, bij natronsalpeter $2\frac{1}{2}$ % ongeveer.

Op welke wijze nu, en onder welke voorwaarden of zulk een eerste, meer dan mikroskopisch oer-kristalletje ergens in eene oplossing ontstaat, is ons ten eenenmale onbekend, en de processen, welke de kristallisatie *inleiden*, zullen ook wel nimmer voor onze waarneming toegankelijk zijn wegens de ontzaggelijk kleine dimensies, welke daarbij ter sprake komen. Als echter zulk een kristalletje eenmaal ontstaan is, en als 't, zooals men zegt, als *kristallisatie-centrum* gaat optreden, dan vertoonen zich de *groeiingsverschijnselen* van 't kristal, en deze zijn, ten deele althans, voor experimenteele studie wél toegankelijk; het kristal wordt grooter en grooter in omvang, nieuwe vlakken ontstaan aan zijne begrenzing, reeds bestaande vlakken verdwijnen, sommige vlakken groeien sterk uit, andere nemen in uitgebreidheid af: kortom het kristal vangt aan zich te *ontwikkelen*.

De verschijnselen nu, die hierbij optreden, behooren tot de meest interessante, tevens echter tot de meest gekompliceerde en weinig opgehelderde processen, welke de natuur ons aanbiedt; eene *systematische methode van kweeking der kristallen* was tot dusverre nog niet mogelijk, en toch is deze voor de navorsching der kristallisatie-voorzakende krachten zoo onmisbaar.

Niettegenstaande dat, hebben de proeven hieromtrent toch al veel belangrijke gegevens opgeleverd en de verklaring van tal van verschijnselen gegeven.

Natuurlijk heeft het niet aan pogingen ontbroken, om ook 'teerste deel van 't vraagstuk, den *aanvang* der kristallisatie, een stap nader tot zijne oplossing te brengen. Een algemeen positief resultaat werd tot nu toe daarbij echter niet verkregen.

Het zijn vooral FRANKENHEIM ²⁾ en de vroegere Delftsche hoogleeraar VOGELSANG ³⁾, na hen BEHRENS ⁴⁾, LEHMANN ⁵⁾, e.a., welke zich met dit vraagstuk hebben beziggehouden. De beide eersten bepaalden zich voornamelijk tot de kristallisatie van zwavel uit zwavelkoolstof, welke zij vertraagden, door de viskositeit van 't oplosmiddel te vergrooten,

¹⁾ MIERS, Z. f. Kryst. **39**. 220, e.v.

²⁾ Pogg-Ann. **111**. 6. (1860).

³⁾ BEHRENS, die Krystallite.

⁴⁾ LEHMANN, Molekular-Physik I.

⁵⁾ Pogg-Ann. **37**. 517. (1836).

en wel door toevoeging van stoffen als kanadabalsem, enz. De waarneming leerde, dat zich hierbij eerst zeer kleine *vloeistofbolletjes* afscheidden, ongetwijfeld uit zeer sterk oververzadigde oplossing bestaande, welke zich door de vloeistof voortbewegen, en zich soms tot lange rijen aaneenscharen. Deze bolletjes, welke enkelbrekend zijn, en door VOGELSANG *globulieten* genoemd worden, moet men echter niet als kristal-embryonen opvatten; de krachten, welke hen in beweging brengen, zijn geen aantrekkende krachten, maar wel niets anders dan de molekulaire stroomingen in de vloeistof, door concentratie- en temperatuurverschil ontstaan. Soms geschiedt die aaneenrijing der globulieten min of meer georiënteerd, waarbij het geheele ensemble (*krystalliet*) dan dubbelbrekend wordt; bij vastwording ontstaan daarin zeer kleine kristalletjes. De vastgeworden globuliet is wel misschien 't best te vergelijken met eene amorfe vaste oplossing, welke allengs in den gekristalliseerden toestand overgaat door overwinning der inwendige wrijving. LEHMANN deed vele onderzoeken hieromtrent, en komt ook tot de slotsom, dat deze globulieten oververzadigde oplossing voorstellen; het vraagstuk der eerste momenten der kristalvorming is er echter niet veel duidelijker door geworden.

§ 5. Anders staat het met de verschijnselen, welke den opbouw van 't kristalletje vergezellen, als 't, reeds eenmaal gevormd, zich geheel vrij in een even oververzadigde oplossing bevindt, en *bij konstante temperatuur* daarin langeren tijd wordt gelaten.

Een kristal groeit, doordat de deeltjes, welke aan zijn oppervlak gelegen zijn, uit de begrenzende oplossing de vaste stof tot zich trekken, en deze zich, regelmatig georiënteerd ten opzichte der reeds aanwezige deeltjes, op de verschillende netvlakken van 't molekelsysteem van 't kristal afzet.

De krachten, welke deze aantrekking veroorzaken, werken echter niet op de deeltjes der *geheele* oplossing; FRANKENHEIM bewees ¹⁾, dat eene dergelijke »werking op afstand» van een kristal geenszins bestaat; *de kristallisatiekrachten bleken reeds geheel onmachtig om hunnen invloed uit te oefenen, als de oppervlakte van het kristal met een uiterst dun laagje vernis bedekt werd.* Het kristal trekt derhalve alleen de deeltjes, welke *onmiddellijk* nabij zijne oppervlakte liggen, tot zich; het gevolg daarvan is, dat een uiterst dun laagje der oplossing, dat zich onmiddellijk tegen het kristal aan bevindt, armer aan vaste stof wordt dan de rest der oplossing. [Toch kan 't nog b. v. oververzadigd zijn;

¹⁾ Pogg. Ann. 37. 517. (1836).

alleen in *minderen* graad dan de onmiddellijk daarop volgende laag der oplossing]. Dientengevolge wordt het specifiek lichter, en als de kristallisatie, d. w. z. de onttrekking van vaste stof, maar *snel* genoeg gaat, zal dit laagje telkens door zijn kleiner soortelijk gewicht opstijgen, en een nieuwe laag der oplossing zijne plaats innemen. Aldus ontstaan er om het kristal heen *vertikale concentratiestroomingen*, welke met behulp van geschikte methoden, veelal ook alreeds met het bloote



Fig. 1.

oog, waar te nemen zijn (fig. 1). *De sterkte dier stroomingen neemt toe met de grootte van 't kristal*; zij trachten het kristal af te ronden en vervormen het vaak ten zeerste, zoodat ze den regelmatigen habitus al heel weinig ten goede komen; daar *bovendien bij de kristallisatie een zekere hoeveelheid warmte vrij komt*, bevorderen de daardoor veroorzaakte temperatuurvervallen die stroomingen nog meer.

Geschiedt de onttrekking der stof aan de oplossing zeer *langzaam*, dan heeft de door het momentane concentratieverschil opgewekte *diffusie* de gelegenheid, het tekort aan stof in de grenslaag bijtijds aan te vullen: de concentratiestroomen blijven dan uit, daar het laagje niet meer opstijgt, en het kristal groeit nog *alleen* voort onder de werking van de diffusie, hetwelk echter zóó langzaam geschiedt, dat het schijnt, alsof de kristallisatie stilstond.

Het een en ander bevordert thans den regelmatigen bouw van het kristal; eene eerste voorwaarde, om goede kristallen te verkrijgen is dus: *konstante temperatuur en langzame kristallisatie*.

Deze laatste is te bereiken door opsporing van den geschikten graad van oververzadiging der oplossing; men bedenke hierbij dat *de kristallisationsnelheid niet steeds toeneemt met stijgende oververzadiging, maar bij een bepaalden graad daarvan haar maximum bereikt, om vervolgens weer af te nemen*.

§ 6. De boven beschreven verschijnselen geven de verklaring van een eigenaardig verschijnsel, dat door meerdere onderzoekers, zoo o. a. door onzen landgenoot RETGERS, werd waargenomen.

Als men tracht een kristal in zijne oplossing te kweeken, bemerkt men, dat 't eerst betrekkelijk *snel* aangroeit, maar *dat er tenslotte eene grens schijnt in te treden, waarbuiten de grootte van het kristal niet verder toeneemt*. RETGERS meende ¹⁾ hier een zekere „passiviteit” van het kristalvlak te moeten aannemen, waardoor het niet meer in staat zou zijn, stof tot zich te trekken uit de oplossing; echter geeft hij geen verklaring van de oorzaken, die zulk eene „passiviteit” zouden kunnen te weeg brengen.

Het bovenbesprokene nu maakt dit echter terstond duidelijk. Het opstijgende laagje toch, dat zich om het kristal heen bevindt („Krystal-lisations-hof”), vermengt zich met de rest der oplossing, en maakt deze dus specifiek lichter. Het specifiek gewicht van oplossing en grenslaag worden derhalve door de werking der concentratiestroomen steeds meer en meer aan elkaar gelijk gemaakt, en tenslotte zal het grenslaagje heelemaal niet meer kunnen opstijgen, daar het even zwaar of slechts heel weinig lichter dan de overige oplossing is; de concentratie-stroomen houden op, en alleen de *diffusie*, die zoo uiterst langzaam te werk gaat, kan nog den stofloever tot 't kristal beheerschen. Er treedt dan schijnbaar een *stilstand* in de aangroeiing van 't kristal in, en dat is de vermeende „passiviteit” van dit laatste.

§ 7. Denken wij ons thans een kristalletje, door eenige vlakken begrensd. Volgens het in den aanvang van dit opstel gezegde, zijn die grensvlakken alle *net-vlakken*, en eene beschouwing van de in een kristallografisch molekuulstelsel mogelijke net-vlakken doet terstond inzien, dat de *wijdte* der mazen op die vlakken, de zgn. *retikulaire dichtheid*, van 't eene netvlak tot 't andere sterk varieert met zijne helling ten opzichte van een vast koördinatenstelsel. Op een vierkanten millimeter b. v. zal derhalve het eene kristalvlak meer aantrekkende deeltjes bezitten dan een ander vlak, en diensgevolge zal ook de werking naar buiten, op de deeltjes der oplossing, van 't eene tot 't andere kristalvlak aanmerkelijk kunnen variëren. Derhalve komen we tot 't besluit, dat de moleculaire bouw van 't kristal het verschijnsel met zich brengt, dat *de groeisnelheid der verschillende vlakken aan een kristal in 't algemeen verschillend moet zijn*, geheel overeenkomstig met het alreeds vroeger gezegde omtrent de wetmatige veranderingelijkheid der eigenschappen eener kristalfase met de richting.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie, **9**. 278. (1892).

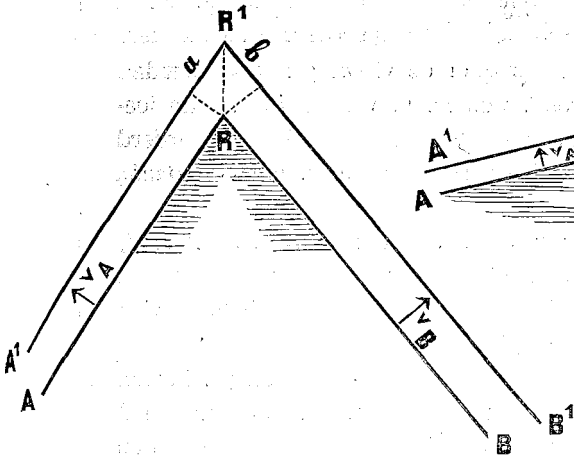


Fig. 2a.

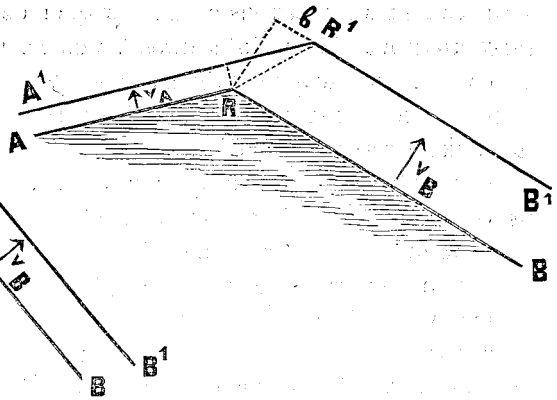


Fig. 2b.

Laten in fig. 2^a A en B twee kristalvlakken zijn, en stel, dat die twee vlakken na ééne seconde zijn voortgeschreden, wegens de groeiing van 't kristal, tot A' en B', en wel met *ongelijke* snelheden v_a en v_b .

De oppervlakten van A en B zijn toegenomen met de stukken a en b . Uit de figuur volgt, dat $v_a^2 + a^2 = v_b^2 + b^2$, of wel: $v_a^2 - v_b^2 = b^2 - a^2$, d.w.z.: het vlak, dat 't *snelst* groeit, neemt *minder* toe in oppervlakte dan het vlak, dat *langzamer* groeit. In fig. 2^b is b zelfs *negatief*, en als v_b dus veel grooter is dan v_a , zal B ten slotte geheel kunnen verdwijnen.

Derhalve zijn de sterkst ontwikkelde vlakken aan een kristal altijd die met de kleinste groeiingssnelheid in de richting van de vlakken-normaal.

§ 8. De vraag is thans, of er geen overwegingen ons toe kunnen leiden, iets meer van die relatieve groeisnelheid der verschillende vlakken te zeggen, en na te gaan, hoe het kristal met zijn oplossing in evenwicht blijft.

Men herinnere zich te dien einde nog eens voor een oogenblik de verschijnselen, zooals die zich o. a. voordoen bij het evenwicht tusschen vaste lichamen en vloeistoffen, of vloeistoffen onderling, of vloeistoffen en gassen, en welke in 't algemeen bekend staan onder den naam van *kapillaire* verschijnselen.

Dergelijke *kapillaire* verschijnselen, die altijd optreden, wanneer men de evenwichtsvoorwaarden opstelt aan de *grenslag* van *twee verschillende mediën*, zijn daardoor gekenmerkt, dat *bij konstant volume van het geheele stelsel de vrije energie van de oppervlakte-laag een minimum*

moet zijn, en als maat voor die vrije *oppervlakte-energie* voert men dan eene konstante in, welke aangeeft, met hoeveel de vrije energie toeneemt, als het grens-oppervlak met de vlakke-eenheid vermeerderd wordt; deze konstante draagt den naam van *kapillariteits-konstante*, en is experimenteel te bepalen.

Het gevolg van die kapillaire verschijnselen is, dat eene vloeistof, welke aan alle uitwendige krachten onttrokken is (proeven van PLATEAU), den bolvorm aanneemt, daar de bol het lichaam is, dat bij *gelijk volume* het *kleinste oppervlak* heeft.

Bestaat er echter de mogelijkheid, dat meerdere scheidingsvlakken tusschen twee mediën tot stand kunnen komen, korrespondeerend met verschillende kapillariteits-konstanten $k_1, \dots, k_n$, dan zal het stelsel een *gebroken* scheidings-oppervlak vertoonen, dat, wanneer $s_1, \dots, s_n$ de oppervlakten der diverse grensvlakjes zijn, dáárdor gekenmerkt is, dat de som: $s_1 k_1 + s_2 k_2 + \dots s_n k_n$ een *minimum* is, of wel, doordat de *aangroeiing* van die som *gelijk nul* is.

Stel thans het kristal aanwezig, en daaromheen zijne moederloog; het geheel worde op konstante temperatuur gehouden. Ten opzichte der oplossing bestaan hier tal van scheidingsvlakken, en wegens de verschillende retikulaire dichtheden dier mogelijke grensvlakken zullen deze alle verschillende kapillariteitskonstanten bezitten. Sommige vlakken zullen zich door stoftoevoer vergrooten, andere zullen kleiner worden; hier zal zich stof uit de oplossing op het kristal afzetten, daár zal misschien eenige stof van 't kristal in de oplossing overgaan, enz. Als nu het volume van de oplossing zeer groot is, zal er bij 't aangroeien van 't kristal geen merkbare volume-verandering van 't geheele stelsel intreden; het systeem zal derhalve naar diën eind-toestand streven, waarin bovengenoemde som eene *minimale* waarde bereikt heeft.

Zijn derhalve aan eenig kristal sommige vlakken *veel sterker* ontwikkeld dan andere, dan moeten de *sterkst ontwikkelde grensvlakken* *diegene zijn, wier kapillariteits-konstanten ten opzichte der moederloog zoo klein mogelijk zijn*.

Op deze wijze wordt het kristal-oppervlak een niveau-vlak, een oppervlak van minimale energie ten opzichte der oplossing.

§ 9. Deze theorie der kristallisatie werd het eerst door CURIE ontwikkeld, en door hem aan enkele eenvoudige voorbeelden gedemonstreerd.¹⁾ Een enkel daarvan moge hier weergegeven zijn.

¹⁾ P. CURIE. Bull. de la Soc. minér. de France. **8**. 145. (1885).

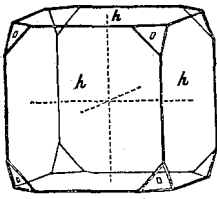


Fig. 3.

Laat b. v. in fig. 3 een kubus met een oktaëder gekombineerd kunnen voorkomen; noemen wij de kubusribbe y , het stukje, daarop door elk oktaëdervlak afgesneden, van 't hoekpunt afgerekend, x , en laten de kapillariteitskonstanten van kubus- en oktaëdervlak ten opzichte der oplossing zijn: K en O .

Dan is de oppervlakte-energie:

$$\Psi = 6(y^2 - 2x^2).K + 8(\frac{1}{3}x^2\sqrt{3}).O = 6y^2K - 12x^2K + 4x^2\sqrt{3}.O$$

Het volume is:

$$V = y^3 - 8.[(\frac{1}{3}x^2\sqrt{3}).(\frac{1}{3}).(\frac{1}{3}x\sqrt{3})] = y^3 - \frac{4}{3}x^3$$

Als λ een onbepaalde vermenigvuldiger is, dan zal λ maal de aangroeiing van V , plus de aangroeiing van Ψ gelijk *nul* moeten zijn, daar zoowel de aangroeiing van V als van Ψ ieder op zich zelf $= 0$ is; derhalve moet:

$$(12y.K\delta y - 24x.K.\delta x. + 8x\sqrt{3}.O.\delta x) + \lambda.(3y^2.\delta y - 4x^2\delta x) = 0$$

zijn, of wel:

$$(12y.K + 3\lambda y^2)\delta y + 8x\sqrt{3}.O - 24x.K - 4\lambda x^2\delta x = 0.$$

Opdat dit voor *alle* waarden van δx en δy waar zij, moeten:

$$12y.K + 3\lambda y^2 = 0 \quad \text{en} \quad 8x\sqrt{3}.O - 24x^2K - 4\lambda x^2 = 0 \quad \text{zijn, d.w.z.}$$

$$\frac{-4K}{\lambda} = y \quad \text{en} \quad \frac{2O\sqrt{3} - 6K}{\lambda} = x,$$

waaruit dus volgt:

$$\frac{y}{x} = \frac{2K}{-O\sqrt{3} + 3K}$$

Voert men de afstanden der beide vlakken vanaf het centrum C , CP en CQ in, dan is $CQ = \frac{1}{2}y$ en $CP = \frac{1}{2}y\sqrt{3} - \frac{1}{3}x\sqrt{3}$, en dus $\frac{CQ}{CP} = \frac{y\sqrt{3}}{(3y - 2x)}$ en na invoering van bovengevonden waarde voor y/x wordt dus $\frac{CQ}{CP} = \frac{K}{O}$; m. a. w. *de wegen, die de vlakken hier. — vanaf*

een bepaald kristallisatie-centrum afgerekend, in gelijke tijden in de richting der vlakkenormalen, bij de kristallisatie hebben afgelegd, verhouden zich als hunne kapillariteitskonstanten ten opzichte der oplossing.

WULFF¹⁾ toonde het eerst aan, dat deze betrekking algemeen geldt, en dat men dus uit CURIE's theorie kan besluiten:

De groeiingssnelheid van elk kristalvlak is evenredig met zijne kapillariteitskonstante, terwijl de evenredigheidsfaktor ten opzichte der oplossing voor alle vlakken dezelfde is.

Derhalve geven de relatieve snelheden van aangroeiing der vlakken

¹⁾ G. WULFF. Z. f. Kryst. **34**, 449.

tevens de relatieve kapillariteitskonstanten dier vlakken ten opzichte der moederloog, en omgekeerd.

Proeven ¹⁾ hebben geleerd de relatieve snelheid van aangroeiing te bepalen, n. l. door nauwkeurige meting der dikte van de lagen, welke in denzelfden tijd op de verschillende vlakken van een kristal werden afgezet.

Zoo bleek o. a. bij 't zout $\text{Fe SO}_4.(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (MOHR's zout) de snelheid van aangroeiing van 't vlak (011) veel grooter te zijn dan van 't vlak (201); de verhouding was als 2,77: 1.; bij ijzerammoniak-aluin was de snelheid $\perp$ op (110) juist 2 maal zoo groot als op (100).—

Stelt dus, dat op eenig oogenblik eene combinatie aanwezig is, waarbij alle vlakken ongeveer even sterk ontwikkeld zijn; uit het bovenstaande volgt dan onmiddellijk, dat deze toestand niet eene kan zijn, welke eene van *stabiel* evenwicht is ten opzichte der omringende moederloog; en na eenigen tijd zal dan ook door de ongelijke snelheid van aangroeiing het kristal geheel *vervormd* zijn. Daarbij verdwijnen, zooals boven gezegd werd, de vlakken van grootste groeiingssnelheid meer en meer.

Het kristal, met de relatief sterkere of minder sterke ontwikkeling zijner vlakken, zooals het uit zijne oplossing komt, *is derhalve een lichaam, welks oppervlak een evenwichtsoppervlak is tusschen de kristallisatiebewerkende richtingskrachten en de kapillaire oppervlakte-spanningen van 't kristal tegenover de oplossing.* ²⁾

Uit dit feit, n. l. dat van 't bestaan van zulk een oppervlak van *stabiel* evenwicht ten opzichte der oplossing, is ook het anders volmaakt onverstaanbare verschijnsel te verklaren van *het weer vanzelf aangroei*en van beschadigde kristallen tot normale lichamen. Het afgebroken kristal kan n. l. door zijne oppervlakte nimmer eene *evenwichts*-oppervlakte aanbieden aan zijne moederloog; derhalve zal eerst evenwicht ingetreden zijn, zoodra het normale oppervlak weer terug gevormd is!

Evenzoo wordt het duidelijk, waarom de toevoeging of aanwezigheid van andere zouten in de oplossing vaak zoo geheel den habitus van 't kristal verandert.

Deze lichamen toch veranderen de kapillariteitskonstanten der verschillende vlakken ten opzichte der moederloog, en wel in ongelijken graad, zoodat deze dus een geheel andere combinatie als gesloten

¹⁾ WULFF, Z. f. Kryst. **34**. 449; WEYBERG, ibid. 531, e. v.

²⁾ In den jongsten tijd is de afleiding van enkele dezer verschijnselen ook langs thermodynamischen weg beproefd, en wel met behulp van den thermodynamischen potentiaal. Vergel. PAULOW, Z. f. Kryst. **40**. 189 en 555. (1905).

evenwichtsoppervlak gaan vereischen, dan in 't geval van 't zuivere oplosmiddel.

Als b. v. in 't geval van fig. 3, $\frac{O}{K} \equiv \sqrt{3}$ werd, dan zouden *geen* oktaëdervlakken meer mogelijk zijn ($x = 0$ of negatief); als $\frac{O}{K} = \frac{2}{3} \sqrt{3}$ was, zouden oktaëder- en kubusvlakken ongeveer even sterk ontwikkeld worden ($x = \frac{1}{2} y$), en voor $\frac{O}{K} \equiv \frac{1}{3} \sqrt{3}$ zijn er *alleen* oktaëder-vlakken mogelijk. Van deze verandering der combinatie door vreemde stoffen (Lösungsgenossen) zijn vele voorbeelden bekend (NaCl , KCl , NH_4Cl , enz.).

§ 10. In de algemeene fysische kristalkunde wordt geleerd, hoe, ter bepaling der indices eener combinatie de keuze van een grondvorm vereischt werd. Van de keuze van dien grondvorm hangt veel af: zoo zullen de indices bij een ongeschikte keuze daarvan veel gekompliceerder worden, dan wanneer die keuze van koördinaatvlakken en grondvorm zóódanig geschiedt, dat daarvoor de allerbelangrijkste kristalvlakken genomen worden.

De structuurtheorie doet terstond inzien, dat men het best zal doen, om als koördinaatvlakken en grondvorm diè vlakken te kiezen, welke de *grootste retikulaire dichtheden* bezitten; immers hunne puntenafstanden zijn dan de kleinst mogelijke, en dus worden de indices der overige vlakken eenvoudiger rationale veelvouden van die parameters, dan in 't geval dat men maar eenige willekeurige, minder dicht bezette net-vlakken als bepalende vlakken had gekozen. *Nu leert de ervaring, dat men in 't algemeen diè vlakken als bepalende vlakken te kiezen heeft, welke het gemakkelijkst ontstaan, d. w. z., die onder de meest gevarieerde omstandigheden, der kristallisatie toch altijd weer aan de combinatie voorkomen.* In 't regulaire stelsel b. v. blijken dit veelal de kubusvlakken te zijn, in 't rhombische stelsel de drie pinakoëden, enz.; als grondvorm dient in deze gevallen dan in 't regulaire stelsel het oktaëder, in 't rhombische eene bepaalde pyramide, enz.

Men zou derhalve geneigd zijn uit de structuur van 't kristal te besluiten, dat die vlakken, welke 't gemakkelijkst ontstaan, diegene zijn, welke de *grootste retikulaire dichtheid* bezitten.

§ 11. Inderdaad is dit nu ook geheel in overeenstemming met diè verschijnselen der kristalfasen, welke de eerste aanleiding tot de opstelling van structuurtheorieën gegeven hebben, en ook thans nog als de meest kenmerkende voor den kristaltoestand worden beschouwd. Ik meen alle fenomenen, welke hunnen grond vinden in de *anisotropie der kristalfase met betrekking tot hare kohesie*.

Reeds BRAVAIS toonde aan, hoe in zijne structuurvoorstellingen de voornaamste *splijtings-vlakken* tegelijk netvlakken van grootste retikulaire dichtheid moesten zijn. Immers langs die vlakken moet de kohesie maximale waarden hebben, ten gevolge van de dichte opeenhooping der deeltjes, en volgens de door hem mathematisch afgeleide eigenschappen van zulke structuren zal de afstand tusschen twee opeenvolgende, parallelle netvlakken des te grooter zijn, — de kohesie $\perp$ op die netvlakken dus des te *kleiner*, — naarmate de retikulaire dichtheid dier netvlakken grooter is. BRAVAIS kon tevens bewijzen, dat de symboliek eener combinatie des te eenvoudiger wordt, naarmate men meer deze splijtingsrichtingen als koördinaatvlakken kiest.

Anderzijds leert het experiment, dat het juist zulke splijtingsvlakken, tweelingsvlakken, etc., kortom zulke principieele kohesie-vlakken zijn, welke onder de meest gevarieerde kristallisatie-omstandigheden telkens weer optreden; welke alzoo als de »belangrijkste» vlakken, óók wat betreft de *begrenzing* der kristalfase meeten worden aangezien.

Daár, waar dit parallel-gaan van morfologisch en fysisch belang der vlakken in eene kristalfase niet opgaat, en zulks is niet dikwijls het geval, — kan dit in de meeste gevallen door de beschouwing van meer gekompliceerde structuurvormen dan die van BRAVAIS toch zeer wel verklaard worden.

Uit de boven weergegeven theorie der kristallisatie zou dan volgen, dat dit de vlakken van *kleinste* snelheid, dus van *kleinste kapillaire energie* waren. Dit is ook duidelijk, als men bedenkt, dat op zulke vlakken de *afstanden* der deeltjes *zoo klein mogelijk zijn*, d. w. z. *hun arbeidsvermogen van plaats eveneens zoo klein mogelijk is*, en er dus voor deze vlakken veel meer kans bestaat eventueel deel uit te maken van 't evenwichts-oppervlak, (nl. 't kristal-oppervlak), dan voor de vlakken met grooter molekuulafstanden.

Zoo maakt de kapillaire theorie der kristallisatie ook deze feiten verstaanbaar.

§ 12. Thans zij aan haar het fundament der *mikrochemie* nog eenmaal getoetst, en de vraag gesteld, aan welke bijzondere omstandigheden haar succes, ondanks hare schijnbaar wankelbare grondslagen, moet worden toegeschreven.

De mikrochemie berust principieel dáárop, dat ter herkenning van eenig element dit wordt overgebracht in eene verbinding, welks kristalvorm »typisch» is. Men versta dit echter wél: de kristallonoom alleen kan van een „typischen kristalvorm» voor elke stofsoort spreken; immers, het leidend beginsel ter beoordeeling daarvan heeft hij in het

scherp mathematisch formuleerbare »*symmetrie-principe*», (of, als men liever wil, in het »harmonie-», of »syngonie-» beginsel van GOLD SCHMIDT en v. FEDOROW). Deze, voor elke chemisch geïndividualiseerde stofsoort typische symmetrie, kan hij telkenmale door uitgebreid kristallonomisch onderzoek vaststellen.

De mikrochemikus echter verstaat onder „kristaltype” iets anders — n. l. dat, wat de kristallonoom gewoon is, den (toevalligen) *habitus* van 't kristal te noemen. Een ieder, die zich met de studie van kristallen eener zelfde stof, onder verschillende omstandigheden verkregen, langeren tijd heeft beziggehouden, weet nu, dat het zelfs voor den geoefenden en ervaren kristallonoom in de meeste gevallen hoogst gevaarlijk is, besluiten te trekken op de al of niet aanwezige identiteit van kristallen, alleen uit den uiterlijken *habitus*.

Dat niettegenstaande dit, er reaktie's gevonden kunnen worden, welke, bij eenige oefening, een zeker besluit tot de aanwezigheid van bepaalde kristalsoorten toelaten, — bewijst, dat de omstandigheden, waaronder zich daarbij die kristallen vormen, van vrij konstanten aard moeten zijn.

Nu leert het onderzoek der zich op objektglasjes in dunne vloeistoflagen vormende kristallen, zooals LEHMANN, e. a. die bestudeerd hebben met behulp van kristallisatie-mikroskopen, dat inderdaad mikro-kristallen dáárin van de uit dezelfde oplosmiddelen verkregene, groote kristallen verschillen, dat zij, in tegenstelling met de laatste, alleen door de allereenvoudigste kombinatievormen worden begrensd, nl. door die, welke bij de makro-kristallen als de „belangrijkste”, in bovengenoemden zin, steeds weder optreden, en die veelal aan de laatste de rol van belangrijke splijtings-, of glijdings-vlakken spelen. Onwillekeurig herinnert ons deze observatie aan de grondgedachte van HAUY's geniale struktuurtheorie; immers, HAUY beschouwde als kristalbouwsteen, als oer-kristalletje zou men kunnen zeggen, een deeltje van polyëdrischen vorm, dat meest door de vlakken van volkomen splijtbaarheid begrensd werd, en welks regelmatige opeenstapeling de gedaante der makro-fasen beheerschte. Al heeft de kristallonomie deze theorie ook later weer moeten verwerpen, — de kern van waarheid, die ze, als elke theorie, in zich draagt, komt in de grondslagen der mikrochemische analyse weer tot haar recht!

§ 13. De mikroskopische kristallisatie brengt derhalve diè begrenzingsvormen tot uiting, welke korrespondeeren met net-vlakken van kleinste groeiings-snelheid, van kleinste kapillairkonstanten, van grootste retikulaire dichtheid.

Daaruit volgt, dat de vele, door BEHRENS e. a. gevonden mikrochemische reaktie's niet alleen uit praktisch oogpunt van belang zijn: immers vooreerst bewijst het „týpische” dier reaktie's opnieuw, dat de kohesieverschijnselen eener zelfde kristalfase, ook onder *alle* omstandigheden dezelfde, en dus karakteristiek zijn, en derhalve evenzoo hare molekulaire aggregatie.

Verder echter stelt de vergelijking van de mikro-kristallen eener stof, met die, welke op analogen weg in vrije vloeistoffen gekweekt worden, ons in staat, onder de vaak zeer talrijke begrenzingsvlakken der laatste, diegene uit te kiezen, die als de natuurlijkste koördinaatvlakken moeten gekozen worden, om den molekularen bouw der fase op de eenvoudigste wijze tot uiting te brengen: zij leert ons m. a. w. de *hoofd-vlakken der molekulaire structuur* erkennen.

En dit is eene zaak van 't allergrootste belang. De kristalkunde der laatste jaren heeft meer en meer doen zien, hoe, onder de zeer vele aantrekkende krachten, die van de opbouwende kristalpartikels uitgaan, slechts een relatief klein aantal van symmetrisch in de ruimte verdeelde krachten voor elke stofsoort, als krachten van groote intensiteit, tot den kristal-opbouw meewerken. Loodrecht op die richtingen van maximale intensiteit, misschien ook wel tangentieel daaraan, zullen de hoofdmomenten der kristal-ontwikkeling op eenige wijze tot uiting moeten komen. Onverschillig, op welke wijze dit nu al zoo kan geschieden, zullen die hoofdrichtingen van elk partikeltje ontwijfelbaar in het nauwste verband staan met de richting der atomistische krachten in het molekuul zelve; en derhalve is de opsporing van de hoofd-vlakken der molekulaire structuur der kristalfasen de eerste en noodzakelijke stap, om tot de *ruimtelijke* voorstelling van den atomistischen bouw der molekulen, en tot de kennis te geraken van datgene, wat er alzoo binnen zoo'r chemisch molekuul plaats grijpt.

§ 14. Omgekeerd zullen diè eigenschappen der structuur, welke zich bij de makroskopische onderzoeking der kristallen als in hooge mate týpisch voor den begrenzingsvorm manifesteren, tot het vinden van nieuwe mikrochemische reaktie's kunnen benuttigd worden.

Als één der belangrijkste noem ik hier het geval, dat eene stof eene enkele *polaire* symmetrie-as bezit, met tevens basische of pyramidale splijtbaarheid; in zulk een geval zal de mikro-kristallisatie terstond de eigenaardige „hemimorfie” der vormen tot uiting brengen, en zullen zich in vele gevallen deze kristalletjes zelve, zonder meer, als týpisch mikroskopisch herkenningmiddel der beschouwde verbinding laten aanwenden.

Voorts kan de vraag rijzen: waarom is het mikro-kristal wel immer door de vlakken met kleinste groeiingssnelheid begrensd?

Ongetwijfeld liggen de oorzaken daarvan in de zeer bijzondere omstandigheden, waaronder de kristallisatie in de dunne vloeistoflaagjes op de objektglazen plaats heeft. Volgens LEHMANN spelen de concentratie- en diffusie-verschijnselen ook hier weer de hoofdrol, en daarenevens doen de kapillaire invloed van objektglas (eventueel ook van 't dekglasje), en evenzoo de moleculaire oppervlakte-spanning der vloeistoflaag, in niet geringe mate mee. Bovendien is de invloed van den tijdsfaktor bij mikro kristallisatie in vele gevallen geheel anders dan bij den kristalgroei in vrije oplossingen.

§ 15. Tenslotte zij hier opgemerkt, dat de vele problemen, welke in zake het kristallisatie proces nog op te lossen zijn, moeten aangegrepen worden langs den weg der *methodische kristal-kweeking*. De studie der kristalgroeiing bij konstante of gevarieerde temperatuur, bij roteerende oplossingen, waarbij de invloed der, ruimtelijk ongelijkmatig verdeelde concentratie-stroomingen wordt tegengegaan of opgebeven; voorts de meting der kristallisationsnelheid¹⁾ in hare afhankelijkheid van de richting, door isomorfe kristal-omhulling, en met behulp der fotografie, — biedt een onmetelijk veld van schoon en interessant experimenteel onderzoek, dat zekere en belangrijke resultaten belooft. —

§ 16. In het voorgaande werd het proces der kristalgenese aan eene nadere beschouwing onderworpen; thans wensch ik enkele problemen der theoretische chemie, welke op de materie in den vasten aggregaattoestand betrekking hebben, wat nader te behandelen, en hen eens te bezien van het standpunt der hedendaagsche kristalkunde.

Zooals reeds opgemerkt werd, heeft men zich genoodzaakt gezien, de eenvoudigere BRAVAIS'sche structuurvoorstellingen, waarbij de kristalopbouwende elementen allen *parallel-georiënteerd* gedacht worden, voor eene ruimere opvatting te doen plaats maken. Bij de hier bedoelde beschouwingen laat men de beperkende aanname der parallele

¹⁾ Het is wellicht van belang op te merken, dat de metingen der „kristallisatie-snelheden”, door bepaling van het voortschrijden der kristalliseerende stof in glazen buizen, zooals zulks tegenwoordig door vele fysische chemici geschiedt, volgens het bovenstaande, weinig zin heeft.

Van „eene kristallisationsnelheid eener stof” kan toch in 't geheel geen sprake zijn, aangezien eene kristallijne fase een oneindig aantal van zulke snelheden bezit. Deze gemeten grootheden der fysische chemie kunnen niet anders, dan als theoretisch-onbelangrijke, „gemiddelde” waarden beschouwd worden.

molekuul-oriëntering vallen; de *niet*-parallele deeltjes zijn bij deze structuren zóódanig in de ruimte verdeeld, dat de geheele kristalfase samengesteld gedacht kan worden door de ineenplaatsing van een *eindig* aantal, kongruente, doch *niet*-evenwijdig georiënteerde BRAVAIS'sche molekulenstelsels. Die ineenplaatsing geschiedt dan op eene zóódanige wijze, dat elk dier BRAVAIS'sche structuren door de, voor de fase karakteristieke, symmetrie-bewegingen, achtereenvolgens met elk der overige structuren tot algeheele samenvalling kan gebracht worden. (SOHNCKE, 1879).

Het voordeel dezer SOHNCKE'sche opvatting is nu daárin gelegen, dat zij niet meer noodig heeft, hypothesen voorop te stellen omtrent de bijzondere kwaliteiten der deeltjes. BRAVAIS moest zulks wél doen; immers zijn er in 't geheel slechts *veertien* regelmatige molekuulgroepeeringsen volgens zijne theorie denkbaar, welke in overeenstemming zijn met de aan kristalfasen mogelijkerwijze toekomende symmetrie-eigenschappen, en wel in dien zin, dat zij alleen overeenkomen met de *hoogst*-symmetrische klasse van elk der zeven kristalstelsels. Alle overige vijf- en twintig kristallonomisch-mogelijke symmetrieën kon BRAVAIS slechts verklaren, door zijne 14 structuren te bezetten met minder symmetrische molekulen; de symmetrie van het kristal werd dan alleen bepaald door dié symmetrie-elementen, welke gemeenschappelijk waren aan zijne, geheel willekeurig gekozene molekulen, en aan het structuurstelsel der fase. In SOHNCKE's theorie daarentegen, die in 't geheel *vijf- en- zestig* verschillende molekuulgroepeeringsen als mogelijk doet kennen, wordt eene verklaring gevonden voor bijna alle twee- en dertig kristalklassen, voor zooverre hunne typische symmetrie betreft, en dat, terwijl *niet* de kwaliteit der deeltjes, maar alleen hunne onderlinge *rangschikking* in aanmerking genomen wordt.

Onder SOHNCKE's structuren komen er o. a. voor, waarbij de deeltjes volgens schroeflijnen gerangschikt zijn, en wel zijn er bij deze structuren steeds *twee* gevallen te onderscheiden: of die schroeflijn der rangschikking is *rechtsgewonden*, of ze is *linksgewonden*. De beide daaraan beantwoordende structuren zijn *niet* kongruent, maar elkaars *spiegelbeelden*. Aangezien SOHNCKE, MALLARD, e. a. tevens door dergelijke schroefvormige rangschikking der molekulen de *optische aktiviteit* van zulke kristalfasen hebben kunnen verklaren, — zoo geven genoemde twee structuren een volledig beeld van het gedrag der *enantiomorfe* kristallen, zooals die o. a. in de organische chemie bij de zgn. „asymmetrische atomen” bevattende molekulen wél bekend zijn.

Eigenaardig is het, dat geen enkele structuurtheorie, noch die van BRAVAIS, noch die van SOHNCKE e. a. in staat is, om de verschijnselen der *hemimorfie*, d. w. z. van de *polariteit* van sommige symmetrie-assen, en de daarmee gepaard gaande verschijnselen der pyro-, en piëzo-elektricitet, — te verklaren, zonder daarbij de oorzaak dier polaire verschijnselen in de molekulen zelve te verleggen. In hoeverre de chemie mettertijd ook hier aan de wetenschap bepaalde voorstellingen zal schenken, om zulk eene „polariteit” der chemische molekulen te doen begrijpen, evenals zij zulks heeft gedaan met de enantiomorfe, optisch-aktieve kristalfasen, doormiddel harer „asymmetrische”, hoogervalente atomen, — zal de toekomst moeten leeren. Denkbaar is het alleszins, dat als tegenhanger der *molekulaire asymmetrie* met de daaraan verbonden verschijnselen der enantiomorfie en optische aktiviteit, in niet te langen tijd eene analoge zienswijze hare plaats zal eischen voor de *molekulaire polariteit*, en de daaraan verbonden verschijnselen der pyro-, en piëzo-elektricitet. —

§ 17. Later is, voornamelijk door een onderzoek van WULFF, e. a. gebleken, dat SOHNCKE's theorie nog ééne enkele symmetrie der natuurlijk voorkomende kristallen onverklaard liet. Deze heeft zijne inzichten toen van de laatste beperkingen ontdaan, door het bewijs te leveren, dat voor het tot stand komen van regelmatige, kristallonomisch-mogelijke molekuul-groepeerings, de aanname van de stoffelijke identiteit der opbouwende deeltjes niet noodzakelijk is, maar dat zulke structuren óók opgebouwd kunnen zijn uit deeltjes van *heteroogeen* chemisch karakter.

Door konsekwente vervolging van dit beginsel gelukte het hem nu inderdaad, ook de laatste bedenkingen tegen zijne theorie te elimineeren. Het genoemde denkbeeld is van zóóveel gewicht voor de hier volgende beschouwingen, dat ik het aan een bepaald voorbeeld wensch te demonstreeren.

Onder SOHNCKE's groepeerings komt er o. a. ook eene voor, waarbij de kristalbouwsteen B als in de hoekpunten van louter kongruente, regelmatige zeshoeken verdeeld liggen, die als bijencellen van elkaar sluiten. Parallel aan het geteekende netvlak zijn er in de fase zoo oneindig vele; alle orthogonale projectie's der molekulen daarvan vallen met die in fig. 4^a (blz. 344) samen. Een ieder kan voor deze structuur gemakkelijk de typische symmetrie-bewegingen opstellen, zooals b. v. wentelingen om assen, loodrecht op 't vlak van teekening over bogen: $\frac{2\pi}{6}$, $\frac{2\pi}{3}$; of om assen *in* het teekenvlak om een boog

$\frac{2\pi}{2}$; of de spiegelingen aan bepaalde vlakken of ook de standvastige parallelverschuiving T , welke alle homologe deeltjes met elkaar tot bedekking brengt. Stelt nu echter eens, dat een regelmatig systeem van deeltjes eener andere soort A in dit stelsel zóódanig binnendringt, dat elk der laatste deeltjes juist in het centrum van elken zeshoek komt te liggen (fig. 4^b, blz. 344).

Men kan zich dan licht aan de figuur overtuigen, dat de aldus ontstane structuur nog juist *dezelfde* draaiingen, spiegelingen en translatie's bezit als de oorspronkelijke, m. a. w. de nieuwestructuur, uit *heterogene* deeltjes opgebouwd, is wederom eene mogelijke kristalstructuur voor eene fase, wier samenstelling door $A + 3 B$ is uit te drukken.

§ 18. Nu leert echter eene nadere beschouwing van zulke structuren als deze, dat *elk willekeurig kompleks van deeltjes A of B of $(A + B)$* steeds door *dezelfde*, voor de fase *karakteristieke* symmetriebewegingen, met elk ander kongruent kompleks van deeltjes der fase tot bedekking te brengen is. Daaruit volgt, *dat het voor de toestandsbeschrijving der kristalfase volmaakt onverschillig is, welk kompleks van deeltjes A en B men als opbouwend element wil aanzien*. De beteekenis hiervan wordt vooral duidelijk, als men bedenkt, dat men voor A, B, C , enz. met evenveel recht „atomen” als molekulen mag nemen. Dan doet de hier ontwikkelde structuurvoorstelling den bouw eener gekristalliseerde stof, wier chemische samenstelling $(A_m B_n C_p \dots)$ is, erkennen als eene regelmatige groepeerings van deeltjes A, B en C op zóódanige wijze, dat de fase samengesteld kan gedacht worden uit m BRAVAIS'sche, niet-parallele structuren, met atomen A bezet, enz. n zulke structuren, met deeltjes B bezet, p zulke structuren met atomen C bezet, enz.

Al die structuren zijn kongruent in vorm, en zóódanig in elkaar geplaatst, dat door de voor het kristal typische symmetriebewegingen alle met A bezette stelsels achtereenvolgens met elk der andere tot samenvalling zijn te brengen, evenzoo alle met B bezette stelsels onderling, en evenzoo alle met C bezette structuren, enz.

Daarbij is het dan volgens het bovenstaande geheel onverschillig, of de molekulen der gekristalliseerde stof als $(A_m B_n C_p \dots)$ of als $(A_m B_n C_p \dots)_x$ worden aangenomen, m. a. w. *het begrip van »molekulaargrootte» verliest geheel en al zijne beteekenis*. »Of men zich dus al vaak heeft afgevraagd, hoe toch wel de molekulaargrootte der chemische verbindingen in den vasten staat zou zijn, — uit het zooeven gezegde

volgt, dat deze vraag, als zonder reëlen inhoud, uit de wetenschap moet worden geëlimineerd. Voor de beschrijving van den molekularen toestand van 't vaste keukenzout b. v., heeft het heelemaal geen zin, om meer eenig verschil te zien in de formules: NaCl of Na_2Cl_2 of Na_nCl_n , en hetzelfde dient ook bedacht te worden voor theoretische onderzoekingen naar het evenwicht tusschen gekristalliseerde fasen eenerzijds en vloeibare of gasvormige fasen anderzijds.

Hoe verrassend deze konklusie uit SOHNCKE's theorie ook moge schijnen, — tòch is er veel, wat voor hare juistheid pleit. Nog daargelaten, of eene overbrenging in genoemden zin geoorloofd is, zij er hier aan herinnerd, dat alle pogingen, om door toepassing der fysisch-chemische methoden van molekulaire gewichtsbepaling op vaste oplossingen en mengkristallen, de ware »molekuulgrootte» der vaste materie te erkennen, — tot het resultaat hebben gevoerd, dat aan den *vasten* staat in 't algemeen een *klein*, en wel een *enkelvoudig* molekuulgewicht toekomt. ¹⁾ Ook reeds LOTHAR MEYER heeft vroeger, vóór SOHNCKE, de vraag naar de molekulaire grootte der vaste lichamen aan eene uitvoerige discussie onderworpen, en kwam daarbij evenzeer tot het besluit, dat het begrip van *molekuulgewicht* voor den vasten staat geen beteekenis meer kan hebben. ²⁾

§ 19. Een tweede probleem, waarop de geschilderde structuurvoorstellingen een zeer eigenaardig licht werpen, is de vraag naar de geaardheid der zoogenaamde »molekuulverbindingen» in den vasten aggregaattoestand, zooals de zouthydraten, dubbelverbindingen, complexe zouten. enz. enz.

In het licht der ontwikkelde theorie bezien, zijn zulke »molekuulverbindingen» in den vasten staat niet anders op te vatten, dan als *elkaar doordringende, regelmatige molekuulsystemen van heteroöen chemisch karakter*.

Zoo zou b. v. de structuur van fig. 4^b, voor het geval dat *A* eenig willekeurig zout, en *B* = H_2O ware, — den molekulair bouw der zouthydraten $Z + 3\text{H}_2\text{O}$, welke vaak trigonale symmetrie bezitten, — kunnen veraanschouwelijken.

Deze opvatting, door SOHNCKE het eerst tot uiting gebracht, heeft nu inderdaad in den laatsten tijd een machtigen steun gevonden in eene reeks van merkwaardige experimenteele en theoretische onder-

¹⁾ Vergel. VAN 't HOFF, Vorlesungen über theor. Chemie, II. 139 6, e.v.

²⁾ L. MEYER, Die modernen Theorien der Chemie, (1884), § 146. 311; § 156. 330.

zoekingen over zulke »molekuulverbindingen». Ik wil hier terloops even herinneren aan de proeven van FRIEDEL, KLEIN, TAMMANN,¹⁾ e. a. over de dehydrateering en wateropname van vele *zeolitische silikaten*, en van het *magnesiumplatina-cyanuur*; voorts aan de eigenaardige relaties, gevonden bij de dubbelverbindingen van AgNO_3 en $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ²⁾, en bij vele *komplexe oxalaten*,³⁾ waarvan ik hier een enkel voorbeeld wil aanhalen. Een der merkwaardigste, door WYROUBOFF onderzochte gevallen, is een oxalaat van de samenstelling: $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 7\text{H}_2\text{O}$.

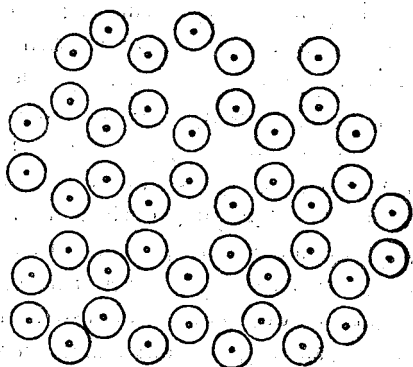


Fig. 4a.

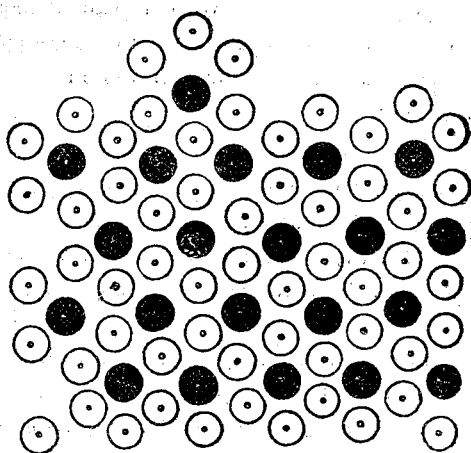


Fig. 4b.

Bij dit zout is het mogelijk, door zachte verwarming *twee* molekulen water uit te drijven, *zonder dat het kristal eenige, zelfs geen optische verandering, ondergaat*.

Men schuift hier, — sit venia verbo — het georiënteerd molekulen-stelsel, uit deeltjes H_2O bestaande, eenvoudig tusschen dat der andere deeltjes uit, zonder den molekulairen bouw der fase te vernietigen of merkbaar te veranderen!

En wat de theoretische beschouwingen aangaat, — is niet WERNER's poging tot verklaring der komplexe zouten, en der zouthydraten, eene onmiddellijke concessie aan SOHNCKE's structuurtheorie, zoodra men het begrip der „Koördinatie” uitsluitend op den *vasten* vorm dezer zouten aanwendt? —

¹⁾ Bull. d. Soc. Minér. **29**, 5, 363; id. de France, **5**, 255. — Z. f. Kryst. **9**, 38. — Z. f. anorg. Chem. (1897), 139.

²⁾ Z. f. Kryst. **37**, 341.

³⁾ Bull. de la Soc. Min. **23**, 1–82.

§ 20. Met enkele formeele wijzigingen is de structuur-theoretische voorstelling der kristalfasen op eene derde categorie van verschijnselen toe te passen, nl. op die der *mengfasen in den vasten staat*. Immers de molekuulsoorten *A* en *B* kunnen oorspronkelijk ieder reeds een zelfstandig stelsel van regelmatig in de ruimte verspreide deeltjes vormen, d. w. z. twee chemisch-heterogene, afzonderlijke kristalfasen. De theorie laat inderdaad de mogelijkheid inzien, dat twee structuren *A* en *B*, welke *alle*, of *bepaalde* symmetrie-elementen met elkaar gemeen hebben, door wederzijdsche substitutie of doordringing, eene nieuwe mogelijke kristalstructuur gaan vormen. Inzonderheid zullen zulke moleculaire structuren, wier afmetingen (translatie's, enz.) slechts weinig verschillen, en wier symmetrie dezelfde is, eene bijzondere neiging tot de vorming van zulke gemengde molekulenstelsels vertoonen (*isomorfe menging*). Is die analogie tusschen beide niet zóo groot, zoo zal partieele, onvolledige mengbaarheid kunnen bestaan, en zijn er meerdere evenwichtsstanden der deeltjes mogelijk in beide fasen, zoodat er eene veelvuldigheid der voor de stoffen *A* en *B* typische structuren bestaat, — dan kunnen ook meerdere mengfasen beiderzijds mogelijk zijn (*isopolymorfie*). In elk geval involveert de structuurtheorie van SOHNCKE evenzeer de mogelijkheid eener menging, — al is deze dan ook vaak slechts aanwezig over een beperkt traject, — bij *niet-isomorfe* fasen.¹⁾ Daardoor waarschuwt zij tegelijk tegen de, vaak al te lichtvaardig besloten, toewijzing van vaste fasen tot zulken van bijkans *identieke* structuur (isomorfie), *alleen op grond van aanwezige mengbaarheid*. Ongetwijfeld zal nader onderzoek nog tal van gevallen toevoegen aan de alreeds bekende, waarin volledige of partieele mengbaarheid óók mogelijk is daár, waar van eene isomorfie geen sprake is²⁾.

Het is bij deze opvatting der mengfasen evident, dat als gevolg van de bijzondere symmetrie der fasen, soms bepaalde mengsels, en wel in *eenvoudige, moleculaire verhoudingen*, eene kristallonomische architectuur kunnen vertoonen, welke eene meerdere stabiliteit, of een beter »kristallisatievermogen» vertoonen dan de andere termen der mengingsreeks. Zulke mengsels kunnen dan onder zeer gevarieerde omstandigheden van concentratie der oplossing *bij voorkeur* uitkris-

¹⁾ In 't bijzonder heb ik hier de gevallen op 't oog, waarbij de moleculaire structuren zoogenaamde »grensvormen» zijn. Zoo zal eene *rhombische* structuur, met een rhombus-hoek van *bijna* 60°, eene grens-structuur voorstellen tusschen *hexagonale* en *rhombische* symmetrie; in dit geval zou eene algeheele mengbaarheid tusschen hexagonale en rhombische fasen zeer wel plaats kunnen hebben.

²⁾ Vergel. Versl. Kon. Akad. v. Wet., 2 April 1905, p. 651, e. v.

talliseeren, en aanleiding geven tot evenwichten, welke eigenlijk nog niet stabiel zijn. Waar zoo iets gebeurt, kan men dan meenen eene »dubbelverbinding» vóór zich te hebben. Uit het bovenstaande volgt echter, dat tusschen *mengfase* en *dubbelverbinding* »principeel» geen verschil kan bestaan. Ziet men zich, zooals in de fasenleer, tot het maken van een verschil verplicht, dan kan eenig bruikbaar criterium ter beoordeeling der gevallen i. c. alleen gezocht worden in de grootere of geringere *intensiteit* der krachten, waardoor de vaste fase der samenstelling $A + B$ wordt bijgehouden. »Chemische dubbelverbinding» en »kristallijn mengsel» zijn dus slechts kwantitatief, *niet* kwalitatief verschillend. Of dan die grootere bindings-intensiteit c. q. voor zulke eventueele termen der reeks ook *optisch* tot uitdrukking zal moeten komen, is eene vraag, die nog niet aan eenig ervaringsfeit getoetst is geworden. Wellicht dat een dergelijk feit, van eene bijzonder groote stabiliteit eener structuur met eenvoudige, moleculaire verhouding, te midden der overige, reeds gevonden is in de mengingsreeks van Br en J ¹⁾ waar, bij een mengsel van 50 % (molekulaair) van ieder, eigenaardigheden der betr. kromme voor den dag komen, zooals die in 't geval van 't bestaan eener lichtdissocieerende *verbinding* BrJ te verwachten zouden zijn. Kristallografisch schijnen echter al deze fasen eene continue reeks te vormen, en wegens de volkomen ondoorzichtigheid der kristallen laat zich *optisch* eene plotselinge variatie in de intensiteit der moleculaire bindingskrachten in het geval van 50% helaas niet konstateeren. Zoo ook zou een dergelijk geval, waarbij een mengsel in bepaalde moleculaire verhoudingen een, aan eene »dubbelverbinding» herinnerend aanzien vertoont, — gevonden worden in de *glaseriet*, die volgens VAN 'T HOFF²⁾ een term eener isodimorfe mengingsreeks is, en vaak voor eene dubbelverbinding: $K_3 Na (SO_4)_2$ wordt aangezien. De vraag, of een mengsel dezer samenstelling wellicht niet in eene »dubbelverbinding» van dezelfde konstitutie zou kunnen overgaan, is hier, zoowel als elders, in structuurtheoretischen zin, zonder eenige principieele beteekenis.

§ 21. Eene bijzondere beschouwing verdienen hier nog die fasen, welke door POPE met den naam van „*pseudoracemische mengsels*» zijn betiteld. Dat de aktieve en inaktieve, in vorm aan beide componenten dicht verwante mengfasen dezer soort, als *lamellair*-vergroeiingen van *d*-, en *l*- componenten te beschouwen zijn, is wel boven allen twijfel verheven. Alleen ééne zaak is er, welke het toch als eeniger-

¹⁾ MEERUM TERWOGT, Dissertatie. Amsterdam, 1904 pag. 15—18, 34, 70, 73—75.

²⁾ Sitz. Ber. Preuss. Akad. d. Wiss. **18**, 359. (1903).

mate gewaagd laat schijnen, deze lamellairvergroeiingen als *éene* mengfase van kontinu-variabele samenstelling, aan de gewone mengkristallen zonder meer ter zijde te stellen. Deze laatsten vormen inderdaad *éene* fase, welker samenstelling kontinu tusschen 0% en 100% wisselt. Bij de POPE'sche kristallen echter moet men structuur-theoretisch toch wel immer *twee* fasen onderscheiden; immers van een *doordringen* der molekuulstructuren is hier geen sprake, — hoogstens van een herhaalde *superpositie* van twee spiegel-symmetrische molekuul-aggregatie's. Welk verschil voor het fasen-evenwicht kan er dan echter tusschen deze „pseudo-racemische mengsels bestaan, en tusschen inaktieve en actieve konglomeraten der beide antipoden? Vat men daarentegen de pseudoracemische mengsels *niet* als „lamellairvergroeiingen op, — dan kan er een kwalitatief verschil tusschen een 50%-mengsel van deze soort, en eene „echte racemische verbinding” eigenlijk niet zijn, overeenkomstig het bovengezegde omtrent de *kwalitatieve* gelijkheid van *vaste* molekuul-verbindingen en gelijk gekonstitueerde mengkristallen, en dus zal zich dan de vraag, of zich ook eenig verschil in den vorm der betr. smeltlijnen in beide gevallen zal openbaren, herleiden tot eene naar de meerdere of mindere *intensiteit* der krachten, welke het 50 % mengsel bijeenhouden. Toch is deze kristallografische konklusie er eene, wier noodzakelijkheid onmiddellijk blijkt, zoodra men de stof als diskontinuüm, en de kristalfase als *regelmatige, mathematisch-homogene* partikel-ophooping beschouwt, terwijl deze laatste opvatting op haar beurt de eenige is, welke met de experimenteel gevonden eigenschappen der gekristalliseerde stof in overeenstemming is te brengen. En hoe moet de fasenleer in gevallen als deze de *grens* aangeven? — Hic Rhodus, hic saltus!

§ 22. De voorgaande beschouwingen heb ik uit vele andere gekozen, om aan eenige bijzondere voorbeelden te demonstreeren, hoe nauw het onderzoeksgebied der kristalkunde raakt aan dat der chemie, en hoe vele harer problemen tevens met de meest fundamenteele vraagstukken harer zusterwetenschap samenhangen. Ik had haar belang nog kunnen betoogen voor *konstitutievraagstukken* op organisch gebied, voor het erkennen van eventueel aanwezige *polymorfe* of *pseudosymmetrische* modifikatie's eener zelfde verbinding, haar nut voor de snelle *identifikatie* van chemische preparaten, langs verschillende wegen verkregen; tenslotte hare onmisbaarheid bij de problemen der *mineraalsynthese* en der *chemische geologie*. Dat alles moge hier achterwege blijven, — evenzeer als het releveeren van de groote pae-

dagogische waarde harer ruimtelijke beschouwingen, welke zeker niet voor die der beschrijvende meetkunde onderdoet, — voor studenten der natuurwetenschap, en van het belang der haar ten grondslag liggende principes der algemeene symmetrieleer. Tegelijk zal het echter duidelijk geworden zijn, hoe de omvang van haar onderzoekingsgebied eene *volledige* toewijding harer dienaren eischt, en hoe zeer zij eene grondige vóórstudie van de meer mathematische natuurwetenschappen, fysika en chemie, ter vruchtdragende beoefening vordert.

Moge het mij gelukt zijn, met dit korte opstel, de aandacht der jongere chemici althans eenigzins gevestigd te hebben op het belang der Kristalkunde voor de Chemie. —

Zaandam, Mei 1905.

Congres voor Chemie en Pharmacie te Luik, 27-30 Juli 1904.

Ondergeteekend, uitgenoodigd het Comité in Nederland te vertegenwoordigen, heeft de eer mede te deelen, dat hij gaarne bereid is aan belangstellenden alle gewenschte inlichtingen te verstrekken.

Maastricht, Mei 1905.

R. SCHOEPP.

Personalia, vergaderingen, enz.

Voor het tijdvak van 1 Juli 1905 tot en met 30 Juni 1906 is aan het Rijks-Landbouwproefstation te Maastricht te vervullen de betrekking van assistent, tegen een belooning van f4000 per jaar.

Zij, die daarvoor wenschen in aanmerking te komen, gelieven dit, met overlegging van hunne sollicitatiestukken en opgaaf van hunnen leeftijd, schriftelijk te doen blijken in een tot den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid gericht en bij den directeur van genoemd Rijks-Landbouwproefstation *vóór 10 Juni a. s.* portvrij in te zenden gezegeld verzoekschrift.

* * *

In de 54^e algemeene vergadering van de *Maatschappij ter bevordering der pharmacie*, welke zal gehouden worden te Maastricht, den 25 en 26 Juli a. s., zal o. a. behandeld worden het volgende voorstel van het hoofdbestuur:

1. De algemeene vergadering besluite dat de Maatschappij zich tot de regeering wende, met het verzoek, dat ook hier te lande de gelegenheid worde gegeven om, na afgelegd examen, den titel en de bevoegdheid te verkrijgen van Onderzoeker van voedingsmiddelen (Nahrungsmittel-Chemiker.)

* * *

Bij beschikking van den Min. van Waterstaat is benoemd tot scheikundige aan het Rijks-landbouwproefstation te Gröningen Dr. J. C. DE RUYTER DE WILDT, thans tijdelijk als zoodanig aldaar werkzaam.