

## Mittheilungen.

### 222. Hermann Kopp: Ueber Atomgewichts-Feststellungen und die Verwerthung des Isomorphismus für dieselben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar vom Verfasser.)

Weshalb ich jetzt zu einem kaum mehr als eintägigen Besuch nach Berlin gekommen bin, steht in keinem Zusammenhang mit Solchem, was die Wissenschaft angeht. Aber da zufällig gerade auf diesen Tag meines Hierseins eine Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft fällt, entspreche ich doch gern dem auch von mir empfundenen Wunsch, mich an dieser Sitzung als thätiges Mitglied der Gesellschaft zu betheiligen, die mich bald nach ihrer Stiftung durch die Ernennung zum Ehren-Mitglied ausgezeichnet hat.

Die Resultate einiger Krystallisations-Versuche und daran anknüpfender, den Isomorphismus betreffender Betrachtungen, die mich in der letzten Zeit beschäftigt hatten, dachte ich hier mitzuthemen. Kommt ihnen irgendwelche Bedeutung zu, so kann es nur in so fern der Fall sein, als sie zu einer umfassenderen und wichtigeren Frage unserer Wissenschaft: der auf die Feststellung der Atomgewichte der Elemente gerichteten, in Beziehung stehen. Dies veranlasst mich, auf die in uns näherer Zeit und namentlich jetzt zur Beantwortung dieser Frage vorzugsweise benutzten Anhaltspunkte etwas einzugehen. Dabei habe ich selbstverständlich sehr viel vorzubringen, was nicht neu ist, aber vielleicht ist doch in einem oder dem anderen Punkte meine Auffassung eine etwas andere als die jetzt — ist der Ausdruck erlaubt — officinelle. Auch von Dem, was ich hier bezüglich des Isomorphismus darlegen will, ist wohl Manches schon von Anderen, wenn auch nicht so bestimmt ausgesprochen, doch angedeutet oder nahegelegt. Also sind auch hier meine Ansprüche hinsichtlich Dessen, was ich Neues bringe, sehr bescheidene.

Die Experimentalchemie vermag mit grosser Schärfe für weitaus die meisten s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen zu bestimmen, wie viel von den dieselben zusammensetzenden Elementen in bestimmten Quantitäten der Verbindungen enthalten ist oder nach welchen Ge-

wichtsverhältnissen die Elemente zu den Verbindungen vereinigt sind. So z. B. ist erkannt, dass — so genau wie Dies für unsere Betrachtung erforderlich ist — kommen:

in 36½ G.-Th. Chlorwasserstoff	auf 1 G.-Th. Wasserst.	35½ G.-Th. Chlor
- 9 - Wasser	- 1 - -	8 - Sauerst.
- 17 - Wasserstoffhyperoxyd	- 1 - -	16 - -
- 5½ - Ammoniak	- 1 - -	4½ - Stickst.
- 4 - Methan	- 1 - -	3 - Kohlenst.
- 5 - Aethan	- 1 - -	4 - -
- 6 - Amylwasserstoff	- 1 - -	5 - -
- 7 - Aethylen	- 1 - -	6 - -
- 13 - Benzol	- 1 - -	12 - -
- 1½ G.-Th. Aethylen	- 1 G.-Th. Kohlenst.	¼ G.-Th. Wasserst.
- 1½ - Methan	- 1 - -	¼ - -
- 2½ - Kohlenoxyd	- 1 - -	1½ - -
- 3½ - Kohlensäure	- 1 - -	2½ - -

u. s. w.

Diese wenigen Beispiele sind ausreichend dafür, zunächst die von Dalton entdeckten Gesetze in Erinnerung zu bringen: dass in Verbindungen, die aus denselben Elementen nach verschiedenen Proportionen zusammengesetzt sind, die auf eine und dieselbe Quantität eines Elementes kommenden Mengen eines anderen unter sich in einfachen, d. i. durch kleine ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen stehen; dass diejenigen Mengen zweier Elemente B und C, welche sich mit der nämlichen Quantität eines Elementes A verbinden, auch diejenigen sind, in deren Verhältniss, oder im Verhältniss einfacher Multipla von welchen, jene zwei ersten Elemente B und C sich unter einander vereinigen (mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff verbinden sich zu Aethylen 6 Gew.-Th. Kohlenstoff, zu Wasser 8 Gew.-Th. Sauerstoff; es vereinigen sich auch 6 Gew.-Th. Kohlenstoff mit 8 Gew.-Th. Sauerstoff zu Kohlenoxyd, mit  $2 \times 8 = 16$  Gew.-Th. Sauerstoff zu Kohlensäure; oder: mit 1 Gew.-Th. Kohlenstoff verbindet sich ¼ Gew.-Th. Wasserstoff zu Aethylen, 1½ Gew.-Th. Sauerstoff zu Kohlenoxyd; es vereinigen sich auch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von ¼ Gew.-Th. des ersteren Elementes zu 1½ Gew.-Th. des letzteren zu Wasser, im Verhältniss von ¼ Gew.-Th. des ersteren Elementes zu  $2 \times 1½ = 2½$  Gew.-Th. des letzteren zu Wasserstoffhyperoxyd, u. s. w.); dass überhaupt zu s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen die Elemente im Verhältniss gewisser Gewichte derselben oder einfacher Multipla dieser Gewichte zusammentreten. Das sind die Grundgesetze, welche die Zusammensetzung der s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschen: feste und unveränderliche Gesetze, so fern sie ein Ausdruck für Das sind, was als factisch statthabend constatirt und durchweg bestätigt worden ist, — Gesetze, welche die mannigfaltigsten

Weisen, wie sie in theoretischer Deutung formulirt und in Anwendung gebracht worden sind, überdauert haben und überdauern werden.

Die Zusammensetzung der Verbindungen lässt sich nach Verbindungsgewichten der darin enthaltenen Elemente angeben und durch chemische Formeln ausdrücken, wenn man für die verschiedenen Elemente das Verbindungsgewicht eines jeden durch ein besonderes Zeichen repräsentirt sein lässt. Die Formel  $\text{HCl}$  drückt die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs aus, wenn man in Beziehung auf das durch  $\text{H}$  repräsentirte Verbindungsgewicht des Wasserstoffs = 1  $\text{Cl}$  das des Chlors =  $35\frac{1}{2}$  bedeuten lässt. Aber wenn zwei Elemente sich nach mehrfachen Verhältnissen vereinigen, ergibt sich nicht so gleichsam selbstverständlich wie für den eben erwähnten Fall, welches Verbindungsgewicht man dem einen Element in Beziehung auf ein dem andern beigelegtes Verbindungsgewicht zutheilen soll, um in zulässiger oder einfachster Weise die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen auszudrücken. Dem Verbindungsgewicht des Wasserstoffs  $\text{H} = 1$  gegenüber lässt sich — nach dem bisher Besprochenen mit gleichem Recht, weil gleich gut den von Dalton entdeckten Gesetzmässigkeiten genügend — z. B. das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs  $\text{C} = 3$  oder  $\text{C} = 6$  oder  $\text{C} = 12$  setzen; in welchen Verhältnissen der Elemente nach Verbindungsgewichten derselben verschiedene Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt seien, wird ausgedrückt durch die Formeln:

	für $\text{C} = 3$	für $\text{C} = 6$	für $\text{C} = 12$
Methan . . . .	$\text{CH}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_4$
Aethan . . . .	$\text{C}_4\text{H}_3$	$\text{C}_2\text{H}_3$	$\text{CH}_3$
Aethylen . . . .	$\text{C}_2\text{H}$	$\text{CH}$	$\text{CH}_2$

u. s. w.

Das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs  $\text{H} = 1$  gesetzt, kann dem Sauerstoff das Verbindungsgewicht  $\text{O} = 8$  oder auch  $\text{O} = 16$  beigelegt werden; nach welchen Verhältnissen die aus diesen beiden Elementen bestehenden Verbindungen zusammengesetzt sind, drückt sich aus durch die Formeln:

	für $\text{O} = 8$	für $\text{O} = 16$
Wasser . . . . .	$\text{HO}$	$\text{H}_2\text{O}$
Wasserstoffhyperoxyd	$\text{HO}_2$	$\text{HO}$ .

Noch grösser wird natürlich für je Eine Verbindung die Mannigfaltigkeit der Formeln, durch welche sich je nach der Beilegung statthafter Verbindungsgewichte an die darin enthaltenen Elemente die Zusammensetzung ausdrücken lässt, für Verbindungen wie die folgenden:

	für $\text{O} = 8$ und			für $\text{O} = 16$ und		
	$\text{C} = 3$	$\text{C} = 6$	$\text{C} = 12$	$\text{C} = 3$	$\text{C} = 6$	$\text{C} = 12$
Kohlenoxyd	$\text{C}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{O}$	$\text{CO}$
Kohlensäure	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_4$	$\text{C}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$ .

Für Solches, was später in Betracht zu nehmen ist, sei hier noch daran erinnert, durch wie verschiedene Formeln die Zusammensetzung der nachstehenden Verbindungen ausdrückbar ist, je nachdem man dem Verbindungsgewicht des Wasserstoffs  $H = 1$  und dem des Chlors  $Cl = 35\frac{1}{2}$  gegenüber das des Sauerstoffs  $O = 8$  oder  $O = 16$  setzt:

	für $O = 8$	für $O = 16$
Unterchlorigsäure-Anhydrid	$ClO$	$Cl_2O$
Unterchlorige Säure . . .	$ClO_2H$	$ClOH$
Chlorigsäure-Anhydrid . .	$ClO_3$	$Cl_2O_3$
Chlorige Säure . . . . .	$ClO_4H$	$ClO_2H$
Unterchlorsäure-Anhydrid .	$ClO_4$	$ClO_2$
Chlorsäure . . . . .	$ClO_6H$	$ClO_3H$
Ueberchlorsäure . . . . .	$ClO_8H$	$ClO_4H$

oder daran, durch wie verschiedene Formeln die Zusammensetzung des Goldchlorids ausdrückbar ist, je nachdem gegenüber dem Verbindungsgewicht des Chlors  $Cl = 35\frac{1}{2}$  das des Goldes  $Au$  in dem einen oder dem anderen der nachstehend angegebenen Beträge angenommen wird:

für $Au = 65\frac{1}{2}$	für $Au = 98\frac{1}{2}$	für $Au = 131\frac{1}{2}$	für $Au = 197$
$AuCl$	$Au_2Cl_3$	$AuCl_2$	$AuCl_3$

Es musste für die Chemie von Wichtigkeit sein, dass nicht Verwirrung und Missverständnisse in Betreff der Zusammensetzung von Verbindungen daraus hervorgehen, dass für das nämliche Element in Beziehung auf das einem bestimmten Element (dem Wasserstoff z. B.  $H = 1$ ) beigelegte Verbindungsgewicht der Eine ein, ein Anderer ein anderes Verbindungsgewicht annehme und zum Schreiben von Formeln benutze. Bei der stets dagewesenen Selbstständigkeit Solcher, welche sich zu Ansehen in der Wissenschaft gebracht haben, konnte man sich nicht der Hoffnung hingeben, dass Alle diejenigen Verbindungsgewichte für die verschiedenen Elemente, die einem Einzelnen nach subjectivem Ermessen desselben als zweckmässige erscheinen mochten, zur ausschliesslichen Benutzung adoptiren würden. Es drängte vielmehr die Lage der Sache dahin, dass ein Anhaltspunkt gewonnen werde, welcher objectiv unter den verschiedenen nach dem Vorhergehenden je Einem Element als Verbindungsgewicht beilegbaren Werthen denjenigen herauszugreifen befähige, der einen den anderen abgehenden Anspruch darauf machen könne, als Verbindungsgewicht dieses Elements genommen zu werden. Unsere Wissenschaft gewann auch einen solchen, ziemlich lange von Vielen als zuverlässig beurtheilten Anhaltspunkt. Blicken wir auf eine den Meisten unter den jetzt thätigen Chemikern als weit zurückliegend erscheinende Zeit, so erkennen wir, wie diese Wissenschaft nach der Erringung eines solchen Anhaltspunktes strebte, wie für die Erreichung dieses Zieles verschiedene Forscher ihr dienstbar und thätig waren, ohne immer und in Allem sich Dessen bewusst zu sein, was wir jetzt als sie leitend ersehen.

Die Gewinnung eines solchen Anhaltspunktes ging hervor aus der Uebertragung des zuerst für die Säuren und für die Basen erfassten Begriffs der Aequivalenzverhältnisse auf die anzerlegbaren Körper. Mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff stellten sich bezüglich des Vermögens, die nämliche Menge: 8 Gew.-Th. Sauerstoff in eine mit Säuren vereinigbare Verbindung zu bringen, als chemisch gleichwirkend oder äquivalent heraus 12 Gew.-Th. Magnesium, 39.1 Gew.-Th. Kalium, 103.5 Gew.-Th. Blei, 108 Gew.-Th. Silber u. s. w. Innerhalb einer anderen Gruppe von Elementen stellten sich nach dem Vermögen, die nämliche Quantität Wasserstoff oder Magnesium oder Kalium oder Blei oder Silber u. s. w. in chemische Verbindung zu bringen, als äquivalent heraus Gewichtsmengen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, welche im Verhältniss von 1 zu 2 zu 4.44 stehen. Für so verschieden sich verhaltende Elemente, wie die der ersteren und die der letzteren Gruppe angehörenden, erschien es doch als möglich, auch für sie das Aequivalenzverhältniss zu erkennen oder zu erschliessen: darauf hin, dass manchmal ein Element einer Gruppe ausser in der Art, wie es seine Genossen in derselben gewöhnlich oder ausschliesslich thun, auch noch in der Art chemisch arbeitet: Verbindungen bildet oder bilden hilft, wie ein Element der anderen Gruppe. Ebenso viel Cyan, wie 1 Gew.-Th. Wasserstoff, bringen 35.5 Gew.-Th. Chlor in Verbindung, und betrachtet man diese Mengen Wasserstoff und Chlor als im Verhältniss äquivalenter Gewichte dieser Elemente stehend, so schliesst sich dann auch, gleichfalls auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogen, das des Sauerstoffs = 8 (weil  $4.44 : 1 = 35.5 : 8$ ), das des Schwefels = 16 an; und das angegebene Aequivalenzverhältniss zwischen Wasserstoff und Chlor sammt dem daraus zu Folgernden fand später seine feste Stütze, als erkannt wurde, dass Wasserstoff und Chlor zum Aufbau ganz ähnlicher organischer Verbindungen dienen können, so dass auf gleiche Quantitäten gemeinsamer Bestandtheile in der einen Verbindung eine Menge Wasserstoff und in der anderen eine Menge Chlor enthalten ist, welche beiden Mengen im Verhältniss von 1 zu 35.5 stehen. Noch für andere Paare von Elementen, deren eines der ersten, das andere der zweiten der hier in's Auge gefassten Gruppen angehört, liess sich erschliessen, wie das Aequivalenzverhältniss zwischen diesen Elementen anzunehmen sei. Dass für alle Elemente sich Dies durchführen, für jedes das demselben zukommende Aequivalentgewicht in Beziehung auf das des Wasserstoffs = 1 feststellen lasse, war etwas von Vielen während längerer Zeit Geglaubtes und ernstlichst Angestrebtes.

Die in solcher Weise, wie jetzt in Erinnerung gebracht wurde, ermittelten Aequivalentgewichte der Elemente erwiesen sich aber auch als Verbindungsgewichte derselben; was Dalton (vgl. S. 869) entdeckt hatte, liess sich auch so aussprechen: zu s. g. eigentlichen chemischen

Verbindungen vereinigen sich die Elemente im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte oder einfacher Multipla dieser Gewichte. Jetzt hatte man, wenigstens für sehr viele Elemente, einen als verlässlich erscheinenden Anhaltspunkt, unter den mehreren in Beziehung auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs = 1 einem Element als Verbindungsgewicht beilegbaren Werthen Einen mit Zuversicht herauszugreifen, wenn man als das zu wählende Verbindungsgewicht das auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogene Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes nahm. Die vorher (vgl. S. 870 f.) besprochene Unsicherheit, durch welche Formeln man die Zusammensetzung der Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, die der neben einem dieser Elemente oder neben beiden noch Chlor enthaltenden Verbindungen ausdrücken sollte, schien Vielen jetzt beseitigt; durch die chemischen Zeichen der Elemente sollten Aequivalentgewichte derselben repräsentirt sein, und wenn man wusste, dass mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff 35.5 Gew.-Th. Chlor und mit diesen 8 Gew.-Th. Sauerstoff äquivalent sind, so wusste man bei Zustimmung zu dem eben Dargelegten auch, dass in Beziehung auf  $H = 1$   $Cl = 35.5$  und  $O = 8$  zu setzen sei, und damit, welche Formeln man den eben erwähnten Verbindungen zu geben habe.

Die Aequivalentgewichte, welche sich für eine Anzahl von Elementen aus s. g. rein chemischen Thatsachen ergeben hatten, fanden sich wieder, als es Faraday gelang, die zersetzenden Wirkungen der Elektrizität auf verschiedene Verbindungen so genau zu messen, dass ihm die Entdeckung des nach ihm benannten elektrolytischen Gesetzes ermöglicht wurde. Gleich grosse Mengen strömender Elektrizität lassen an dem positiven Polende in concentrirter Salzsäure und in angesäuertem Wasser Quantitäten Chlor und Sauerstoff austreten, welche im Gewichtsverhältniss von 35.5 zu 8 stehen, am negativen Polende in den eben genannten Flüssigkeiten, in geschmolzenem Chlorblei und Chlorsilber Quantitäten Wasserstoff, Blei und Silber, welche im Gewichtsverhältniss von 1 zu 103.5 zu 108 stehen; d. h. sie scheiden in dem einen wie in dem anderen Fall an dem nämlichen Polende aus verschiedenen Verbindungen verschiedene Elemente in Quantitäten aus, welche im Verhältniss der chemischen Aequivalentgewichte dieser Elemente stehen. Die chemischen Aequivalentgewichte erwiesen sich auch als elektrolytische Aequivalentgewichte und erlangten dadurch eine erhöhte Bedeutung.

Aber es liess sich nicht erzielen, für alle Elemente mit gleich grosser Sicherheit wie für die im Vorhergehenden beispielsweise genannten und eine Anzahl anderer die Aequivalenzverhältnisse: für jedes einzelne das Aequivalentgewicht auf das des Wasserstoffs = 1 bezogen, zu ermitteln. Mehrere Elemente, z. B. der Kohlenstoff und auch das Gold, verhielten sich in Beziehung auf die Bildung von Ver-

bindungen nicht in so ähnlicher Weise wie ein anderes Element von bereits bekanntem Aequivalentgewicht, dass man das Aequivalenzverhältniss zwischen dem Element der ersteren Art und dem letzteren Element und daraus das jenem Element zukommende Aequivalentgewicht in unzweifelhafter Weise hätte ableiten können; und für Elemente der ersteren Art liess sich auch das elektrolytische Aequivalentgewicht nicht feststellen, wie wünschenswerth es auch gewesen wäre, Dies zu thun und das elektrolytische Aequivalentgewicht als das chemische zu adoptiren. Für mehrere metallische Elemente, das Quecksilber z. B., kam man in der S. 872 in Erinnerung gebrachten, für die Ermittlung der Aequivalentgewichte vieler Metalle benutzten Weise: als das Aequivalentgewicht eines Metalles die Gewichtsmenge desselben anzuerkennen, die mit 8 Gew.-Th. Sauerstoff eine basische Verbindung bildet, zu je zwei Aequivalentgewichten, je nachdem man für die Aufsuchung dieser Gewichtsmenge Metall von der Zusammensetzung des basischen Oxyds oder von der des basischen Oxyduls ausging, und ein objectiv entscheidender Grund, welches von beiden Resultaten als das einzig gültige angesehen werden sollte, war nicht vorhanden, namentlich da die zweifache Antwort auf eine Frage, auf welche Eine Antwort gegeben werden sollte, auch aus Dem, was bei der Elektrolyse der Verbindungen solcher Elemente herauskam, sich wiederergab. Für die nämlichen zwei Elemente konnte sich das Aequivalenzverhältniss verschieden ergeben, je nach den Verbindungen, aus welchen, und der Art der Vergleichung, nach welcher man es ableitete. In Beziehung auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 dem Mangan das Aequivalentgewicht 27.5 beizulegen, erschien als dadurch gerechtfertigt, dass die letztere Gewichtsmenge Mangan es ist, die mit 8 Gew.-Th. Sauerstoff deutlichst basisches Oxydul bildet; aber die Betrachtung, dass in zwei wenigstens äusserlich, der Form nach, sich sehr ähnlichen Verbindungen: dem überchlorsauren und dem übermangansauren Kali auf die nämliche Quantität Kalium oder Sauerstoff solche Mengen Chlor in der einen und Mangan in der anderen kommen, welche im Verhältniss von 35.5 zu 55 stehen, konnte auch die letztere Zahl als das Aequivalentgewicht des Mangans — wie das des Chlors im Betrag von 35.5 auf das des Wasserstoffs = 1 bezogen — ansehen lassen. Was in solchen Fällen, wie die jetzt erwähnten, beigezogen wurde, um die Annahme je Eines Zahlenwerthes als Ausdruck des Aequivalentgewichtes eines Elementes zu begründen, war nicht stichhaltig oder erschien als den Ausschlag für Einen Zahlenwerth gebend nur so lange, als Anderes, was mit gleichem Recht auf einen anderen Zahlenwerth hinwies, ausser Betracht gelassen wurde.

Für viele Elemente also, aber nicht für alle, liessen sich die Aequivalentgewichte auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen angeben und liess sich darauf hin entscheiden, welcher unter den ver-

schiedenen, je einem Element als Verbindungsgewicht beilegbaren Werthen als das für das Schreiben von Formeln zu benutzende Verbindungsgewicht, auch wieder auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit bezogen, anzunehmen sei. Aber es blieben doch auch noch in beträchtlicher Anzahl Elemente übrig, für welche sich Dasselbe nicht erreichen liess, und was für je eines von diesen als Aequivalentgewicht hingestellt wurde, war nur ein mit diesem Namen gezieltes Verbindungsgewicht: Eins von mehreren eigentlich dazu gleichberechtigten nach Gutdünken herausgegriffenes.

Die Frage, welche Verbindungsgewichte man den verschiedenen Elementen beizulegen habe, hatte aber eine noch weit tiefer gehende Bedeutung, als ihr schon unter dem vorhin (S. 871) eingenommenen Gesichtspunkt zukam. Dalton hatte die Anwendung der atomistischen Theorie für die Auffassung der quantitativen Zusammensetzung der s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen in die Chemie eingeführt; er hatte, den Atomen verschiedener Elemente verschieden grosse Gewichte zuschreibend, die von ihm entdeckten Gesetzmässigkeiten (vgl. S. 869) bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen dahin gedeutet, dass zu den letzteren die elementaren Atome sich nach einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen. Für ihn stand damit als Aufgabe da, die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen Elemente zu ermitteln; die Atomgewichte der Elemente waren seiner Anschauungsweise gemäss die eigentlichen Verbindungsgewichte derselben. Konnte man, wenn man nur dem thatsächlich Erkannten Ausdruck geben wollte, Dies thun, indem man einem Element ein oder ein anderes Verbindungsgewicht in Beziehung auf das für ein gewisses Element angenommene beilegte, so musste man doch die da noch gelassene Unbestimmtheit vermeiden, wenn es sich um die Verwerthung von Dalton's atomistischer Theorie handelte; jedem Element kann nur Ein Atomgewicht in Beziehung auf das für das Atom eines gewissen Elementes angenommene Gewicht zukommen.

Davon war auch Dalton überzeugt; nur konnte er die den verschiedenen Elementen in Beziehung auf das des Wasserstoffs = 1 zukommenden Atomgewichte nicht mit Sicherheit angeben, sondern er nahm als Atomgewicht für dies oder für jenes Element dasjenige unter den dem letzteren beilegbaren Verbindungsgewichten an, welches ihm eben als dazu, die Verbindungen des betreffenden Elementes als nach einfachsten Zahlenverhältnissen der vereinigten Atome gebildet betrachten zu lassen; vorzugsweise geeignet erschien. Einen gewissen Einfluss übte übrigens schon bei ihm die, wenn auch nicht in dieser Form klar erfasste, Vorstellung aus, dass die Atomgewichte verschiedener Elemente im Verhältniss äquivalenter Gewichtsmengen der letzteren stehen mögen.

Einen beträchtlichen Antheil hatte diese Vorstellung auch an den Atomgewichts-Annahmen, welche Berzelius — zu verschiedenen Zeiten in etwas verschiedener Weise — aufstellte und in einem seinem Ansehen in unserer Wissenschaft entsprechenden Maasse zur Anerkennung bei Vielen brachte, wenn gleich er das Princip, welches am Sichersten Atomgewichtsverhältnisse abzuleiten gestatte, in etwas ganz Anderem erkannt zu haben glaubte. Gay-Lussac's Volumgesetz, nach welchem sich gasförmige Körper nach gleichen oder nach in einfachen Verhältnissen stehenden Volumen zu Verbindungen vereinigen, wollte er gleichzeitig mit den von Dalton entdeckten, auf die Vereinigung der Elemente nach Gewicht bezüglichen Gesetzen durch die Formeln Ausdruck geben, welche mit den von ihm den Elementen beigelegten Atomgewichten zu schreiben seien. Bei Elementen, für welche das Verhältniss zwischen dem im gasförmigen Zustand unter bekannten äusseren Umständen (Temperatur und Druck) erfüllten Volum und dem zugehörigen Gewicht bestimmbar ist, sei es das Einfachste, die Gewichte gleich grosser (bei Abmessung unter denselben äusseren Umständen) Volume als im Verhältniss der Atomgewichte der betreffenden Elemente stehend zu betrachten; also z. B., da die Gewichte gleicher Volume Wasserstoffgas, Chlorgas und Sauerstoffgas im Verhältniss von 1 zu 35.5 zu 16 stehen, das Atomgewicht des Chlors  $\text{Cl} = 35.5$ , das des Sauerstoffs  $\text{O} = 16$  in Beziehung auf das des Wasserstoffs  $\text{H} = 1$  zu setzen. Erfüllen Atomgewichts-Mengen, d. h. im Verhältniss der angenommenen Atomgewichte stehende Gewichtsmengen von Elementen im gasförmigen Zustand gleich grosse Volume, so geben mit diesen Atomgewichten geschriebene Formeln von Verbindungen sowohl an, nach welchem Verhältniss von Atomgewichtsanzahlen, als auch, nach welchem Volumverhältniss die gasförmigen Elemente zu je einer Verbindung zusammengetreten seien; bei Zugrundelegung der eben erwähnten Atomgewichts-Annahmen giebt die Formel  $\text{HCl}$  für Chlorwasserstoff an, dass zu der Bildung dieser Verbindung mit je 1 Atomgewicht Wasserstoff 1 Atomgewicht Chlor und mit je 1 Volum Wasserstoffgas 1 Volum Chlorgas, die Formel  $\text{H}_2\text{O}$  für Wasser, dass zu der Bildung dieser Verbindung mit je 2 Atomgewichten Wasserstoff 1 Atomgewicht Sauerstoff und mit je 2 Volumen Wasserstoffgas 1 Volum Sauerstoffgas sich vereinige u. s. w. Dieser Vortheil kam den Berzelius'schen Formeln zu, so weit es sich um Verbindungen aus Elementen handelte, für welche letztere zu der Zeit, wo Berzelius seine Atomgewichts-Annahmen machte, die specifischen Gewichte für den gasförmigen Zustand bekannt waren; aber dieser Vortheil konnte auch allein nur Grund dafür abgeben, diese Annahmen gut zu heissen. Denn was sonst noch als von physikalischer Seite her dafür sprechend vorgebracht wurde, in gleichen Volumen verschiedener unzerlegbarer Gase seien wohl auch gleich viele Atome

enthalten, fand seine Erledigung schon dadurch, dass Dasselbe nach Berzelius' Ansichten für zerlegbare Gase, verglich man diese unter einander oder mit unzerlegbaren, des gleichen physikalischen Verhaltens ungeachtet nicht anerkannt werden konnte. Und Berzelius selbst glaubte Das später, als für vorher dieser Bestimmung unzugängliche Gase (bez.-w. Dämpfe) die specifischen Gewichte ermittelt wurden, nicht einmal mehr für alle unzerlegbare Körper anerkennen zu sollen, sondern nur für diejenigen, die schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur im elastisch-flüssigen Zustande zu untersuchen seien. Sehr klein war die Zahl von Elementen, für welche das von Berzelius als das sicherste betrachtete Princip der Ableitung der Atomgewichtsverhältnisse anwendbar war; in weitaus den meisten Fällen waren es Aequivalenzverhältnisse, welchen entsprechend er die Atomgewichtsverhältnisse annahm: so z. B. bei seiner Annahme des Atomgewichtes des Schwefels in Beziehung auf das des Sauerstoffs, oder wenn er für verschiedene Metalle als Atomgewichte solche Gewichte derselben annahm, welche mit der nämlichen Quantität Sauerstoff basische Oxyde und namentlich basische Oxyde von ähnlichem chemischem Verhalten bilden; und da blieb auch noch eine Anzahl von Elementen übrig, welchen Atomgewichte beigelegt wurden, die nicht mehr, als seiner Ansicht nach zur Betrachtung als Atomgewichte passlichste Verbindungsgewichte waren und an deren Stelle, mit eben so viel oder eben so wenig objectiver Begründung, auch andere Verbindungsgewichte hätten angenommen werden können.

Bei einem so gemischten System von Atomgewichts-Annahmen, wie es das Berzelius'sche war, liess sich nicht erwarten, dass für als sich ähnlich verhaltend angesehene Verbindungen Dies auch in der Analogie der ihnen zugeschriebenen atomistischen Formeln sich zeige. Für viele Verbindungen, wie für basische Oxyde z. B., war zwar Dies nach dem so eben in Erinnerung Gebrachten der Fall, aber wenn es sich um eine immerhin als im Vergleich mit diesen Oxyden ähnlich functionirend angesehene Verbindung wie das Wasser oder um entsprechende Chlorverbindungen handelte — um Verbindungen, die ein oder mehrere Elemente enthalten, deren Atomgewichte zu bestimmen das erstbesprochene Berzelius'sche Princip in Anwendung gebracht werden konnte —, brauchte Dies nicht mehr der Fall zu sein; analog waren die Formeln des Bleioxyds  $PbO$  und des Silberoxyds  $AgO$ , aber damit nicht analog war die Formel des Wassers  $H_2O$ , die des Chlorbleis  $PbCl_2$  oder des Chlorsilbers  $AgCl_2$ .

Für Diejenigen, welche in den Aequivalentengewichten der Elemente die Gewichte sahen, welche am Sichersten als Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente zu nehmen seien (vgl. S. 872 f.), lag es natürlich am Nächsten, diese Gewichte auch als die Atomgewichte angehend zu betrachten. Das konnte auch theoretisch ganz plausibel

erscheinen; bedeutete es doch nichts Anderes, als dass äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Elemente gleich viele Atome in sich einschliessen. Eine gewisse chemische Wirkung war hiernach als auf der Anzahl der wirkenden Atome beruhend anzusehen, ohne dass das kleinere oder grössere Gewicht der letzteren für den Erfolg mehr in Betracht komme, als Dies bei Abstimmenden oder Wählenden der Fall ist. Wenn das 9fache Gewicht Silber eben so viel Sauerstoff zu Oxyd oder eine und dieselbe Quantität Chlor zu Chlorid bindet, wie das 1fache Gewicht Magnesium, so zeigte Dies — bei Voraussetzung, es stehen hier der nämlichen Menge von Sauerstoff oder von Chlor das eine Mal eben so viele Silberatome entgegen als Magnesiumatome das andere Mal —, dass das einzelne Silberatom 9mal so schwer sei, als das einzelne Magnesiumatom. Das elektrolytische Gesetz (vgl. S. 873) war dann einfachst dahin zu deuten, gleich grosse Mengen strömender Elektrizität scheiden an dem nämlichen Polende aus verschiedenen Verbindungen gleich grosse Anzahlen elementarer Atome aus.

Bei Benutzung der Atomgewichts-Annahmen, welche sich auf die Voraussetzung der Proportionalität zwischen den Atom- und den Aequivalentgewichten stützten, wurde in weit consequenterer Weise Das erzielt, dass ähnlich sich verhaltende Verbindungen durch analoge atomistische Formeln repräsentirt seien, und da — für viele Elemente — die Grundlage dieser Atomgewichts-Ableitung etwas als factisch statthabend aus chemischen Thatsachen Hervorgehendes war, so erwiesen sich diese mit Aequivalentgewichten geschriebenen Formeln auch als praktisch mit besonderem Vortheil anwendbar. Jetzt noch sind sie für eine Menge von Betrachtungen und Berechnungen, bei welchen es darauf ankommt, in einfachster Weise Gewichtsverhältnisse etwa zwischen ursprünglich vorhandenen und daraus resultirenden Körpern zu übersehen, von grösstem Nutzen, und wer nicht darauf zu sehen hat, dass er mit allem Derartigen nur im modernsten chemischen Gewand umgehe, sondern das Vertrauen beanspruchen darf, ihm sei auch, wo es irgend darauf ankommt, dieses Gewand und was der Façon desselben zu Grunde liegt, nichts Fremdes, braucht dem durch diese Aequivalentformeln gewährten Vortheil nicht zu entsagen.

Aber die Feststellung der Aequivalentgewichte der Elemente war nicht für alle letztere auszuführen (vgl. S. 873 f.), somit auch nicht für alle Elemente die der Atomgewichte, wollte man die Verhältnisse der letzteren Gewichte aus denen der ersteren ableiten. Und selbst für solche Elemente, deren Aequivalenzverhältnisse mit Sicherheit angebar waren, zeigte sich bei weiterem Vorschreiten unserer Wissenschaft, dass die Verbindungsgewichte, mit welchen die Formeln ihrer Verbindungen in einer allem Bekannten am Besten entsprechenden Weise zu schreiben sind, und die auch hiernach ihnen beizulegenden Atom-

gewichte nicht nothwendig im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte stehen müssen. Ein neues Princip, die Atomgewichte einer Anzahl von Elementen zu ermitteln, kam in Anwendung, und früher bereits in Betracht genommene aber nicht zu consequenter Benutzung und zu allgemeiner Anerkennung der Ergebnisse gelangte Anhaltspunkte, Schlussfolgerungen in Betreff der Atomgewichts-Verhältnisse von Elementen zu ziehen, gewannen nun danach an Bedeutung, wie sie sich als auf Grund jenes Principis zu folgernde Atomgewichts-Verhältnisse bestätigend und dazu befähigend, andere Atomgewichts-Feststellungen anzureihen, erwiesen. Die so ermittelten, jetzt fast durchgängig gebrauchten Atomgewichte der Elemente sind vielfach in anderen Verhältnissen unter einander stehend, als es die Berzelius'schen, als es die s. g. Aequivalent-Atomgewichte waren. Der Begriff der Aequivalenz-Verhältnisse kann jetzt wie zurückgedrängt erscheinen, aber in Wirklichkeit kommt ihm noch ganz die frühere Wichtigkeit zu; auch in theoretischer Beziehung, denn wie das Aequivalenz-Verhältniss zwischen zwei Elementen im Vergleich zu dem Atomgewichts-Verhältniss derselben ist, haben wir wesentlichst mit zu berücksichtigen bei der Beschäftigung mit der allerdings stets heikler werdenden Frage, welcher Bindungswerth — der Ausdruck ist wohl eben so gut als der gebräuchliche: Valenz, und vielleicht besser als der jedenfalls nicht gute: Werthigkeit — dem Atom eines Elementes im Vergleich zu dem eines andersartigen elementaren Atoms zuzuerkennen sei.

Zur Besprechung der jetzt uns für die Ableitung der Atomgewichte der Elemente zu Gebote stehenden Hilfsmittel als zu dem eigentlichen Gegenstand dieses Vortrags habe ich mich jetzt zu wenden. Doch ist an dieser Stelle noch daran zu erinnern, dass die neueren Atomgewichte nicht ganz Das bedeuten, was man unter dieser Benennung in den Zeiten verstand, für die im Vorhergehenden besprochen wurde, in welchen Weisen man da zu einer Vorstellung von den relativen Gewichten der Atome verschiedener Elemente gelangen zu können glaubte. Dalton betrachtete diejenigen kleinsten Theilchen von Elementen, aus welchen als gleichartigen wahrnehmbare Mengen eines und eines anderen Elementes bestehen, als identisch mit denjenigen kleinsten Theilchen der verschiedenen Elemente, aus welchen als ungleichartigen ein kleinstes Theilchen eines zusammengesetzten Körpers bestehe; alle diese kleinsten Theilchen wurden bei ihm unter Einer Benennung, als Atome, zusammengefasst. Diese Auffassung Dalton's theilten Berzelius und fast Alle in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts; ganz bei Seite geschoben, unbeachtet blieb da die von einigen Forschern, zuerst vor nahezu 70 Jahren von Avogadro vertretene Ansicht, man habe zu unterscheiden zwischen den physikalisch-kleinsten Theilchen der Körper überhaupt, also auch der Elemente einerseits, welche Theilchen wir jetzt als Molecüle bezeichnen und als die unter

sich gleichartigen kleinsten Theilchen definiren können, auf deren Anzahl und durchschnittlichem Abstand die Grösse des von einer uns in Betracht kommenden Gewichtsmenge des betreffenden Körpers erfüllten Raumes beruht, und den chemisch-kleinsten Theilchen der Elemente andererseits, welche letztere Theilchen wir jetzt als Atome bezeichnen und zu definiren haben als die kleinsten Mengen der Elemente, die in die Zusammensetzung von, je das betreffende Element enthaltenden Molecülen eingehen können. Diese Unterscheidung blieb früher, selbst als sie bereits vorgeschlagen war, unberücksichtigt, weil damals die Chemie allzu wenig Thatsachen kannte, welche die Anwendung dieser Unterscheidung nöthig machen, und somit kein Grund dafür vorzuliegen schien, die ohnehin damals noch in dem Stadium erster Erfassung und Ausbildung befindlichen Lehren der chemischen atomistischen Theorie durch Einführung mehrfacher Begriffe zu erschweren, wo Ein Begriff ausreichend sei. Auf wie viele — für die Zeit wenigstens, wo sie gemacht wurden — fruchtlose Versuche, die Berechtigung jener Unterscheidung nachzuweisen, fällt der Blick des in der Geschichte der Chemie rückwärts Schauenden! Wie viele einzelne Thatsachen und Verknüpfungen von Thatsachen waren zusammenzubringen, bis die Nothwendigkeit jener Unterscheidung einleuchtete! Wie wenig Aufschluss, dem vielen hierzu Beitragenden gegenüber, gewährt die Erinnerung an ein Einzelnes: an den in der That auf objectiv zu Constatirendes gestützten Nachweis z. B., dass ein kleinstes Theilchen Aethyl oder eines anderen s. g. Alkoholradicals im freien Zustande zweimal so schwer ist, als ein kleinstes Theilchen der unter derselben Benennung in je einem kleinsten Theilchen von Verbindungen unterschiedenen Bestandtheile der letzteren, und daran, wie man nun einen Anlass mehr hatte, auch das kleinste Theilchen im freien Zustande — was wir jetzt ein Molecül nennen — des Cyans, des Chlors u. A. als zweimal so schwer zu betrachten, als ein in kleinsten Theilchen von Verbindungen enthaltenes kleinstes Theilchen — ein Atom — des Cyans, des Chlors u. A., und anzuerkennen, dass 1 Molecül der letzteren Körper aus je 2 Atomen derselben zusammengesetzt sei. Und damit wurde auch wieder eine neue Stütze der Betrachtung zu Theil, zu welcher schon vorher mehr und mehr die vorschreitende Erkenntniss flüchtiger Körper gedrängt hatte: dass für den vollkommen elastisch-flüssigen Zustand solche Gewichtsmengen verschiedener Körper — unzerlegbarer und zerlegbarer —, welche den Gewichten der physikalisch-kleinsten Theilchen oder Molecüle proportional sind, (unter denselben äusseren Umständen) gleich grosse Räume erfüllen, oder dass für jenen Zustand in gleichen Volumen verschiedener Körper eine gleiche Zahl von Molecülen der letzteren enthalten ist und die Gewichte der einzelnen Molecüle im Verhältniss der Gewichte gleicher Volume der betreffenden elastisch-flüssigen

Körper stehen. Zu der letzteren Annahme: zu dem Avogadro'schen Theorem kehrte man zurück; spät zwar aber dann ihm eine fundamentale Bedeutung zugestehend nahm man diesen, von einem genialen und seiner Zeit voraus eilenden Denker ausgesprochenen Satz als einen allgemeinen Ausdruck für eine grössere Anzahl von inzwischen im Bereiche der Chemie gewonnenen Einzelerkenntnissen an, und als eine Grundlage, von welcher aus sichere Forschung weiter geführt werden könne.

Einen ersten und vor Allem wichtigen Anhaltspunkt, Schlussfolgerungen auf die Atomgewichts-Verhältnisse verschiedener Elemente zu ziehen, gewährt die Kenntniss der relativen Moleculargewichte von Substanzen, welche ein oder ein anderes Element enthalten, und die der Beträge an je einem Element in den Moleculargewichten es enthaltender Substanzen.

Die relativen Moleculargewichte verschiedener Substanzen lassen sich dann bestimmen, wenn diese Substanzen unzweifelhaft unzersetzt in einen dem vollkommen elastisch-flüssigen mindestens sich annähernden Zustand — in einen Zustand, in welchem sie dem Mariotte'schen Gesetz und dem Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetz mindestens annähernd folgen — überführbar sind und für diesen Zustand die Gewichte unter denselben äusseren Umständen gleicher Volume ermittelt werden können. Die atmosphärische Luft, ein Gemisch zweier Gasarten von so gut wie constanter Zusammensetzung, betrachten wir als mindestens nahezu in diesem Zustande befindlich danach, wie sie innerhalb weiter Grenzen dem Mariotte'schen Gesetz annähernd folgt; wir betrachten darauf hin auch die Aenderung des Drucks, welchen das constant erhaltene Volum einer gewissen Menge Luft bei sich ändernder Temperatur ausübt, und Dem entsprechend die Aenderung des Volums einer gewissen Menge Luft unter constantem Druck bei sich ändernder Temperatur als ein Maass der Temperaturänderung. Für eine andere gas- oder dampfförmige Substanz erkennen wir, dass auch sie wenigstens annähernd in dem vollkommen elastisch-flüssigen Zustande befindlich ist, d. h. dass auch sie den beiden genannten Gesetzen wenigstens annähernd folgt, daran, dass das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume von ihr und von atmosphärischer Luft einmal unter denselben äusseren Umständen: einem bestimmten Druck  $P$  und einer bestimmten Temperatur  $T$ , das andere Mal unter abgeänderten aber wiederum für die betreffende Substanz und für Luft gleichen äusseren Umständen: einem Druck  $P_1$  und einer Temperatur  $T_1$  mindestens annähernd das nämliche ist, oder dass in diesem Sinne das, auf das der Luft unter gleichen äusseren Umständen bezogene specifische Gewicht der anderen Substanz sich als (annä-

hernd) constant erweist. Die Ableitung der relativen Moleculargewichte verschiedener elastisch-flüssiger Substanzen ist nur dann möglich, wenn die specifischen Gewichte der letzteren als constante ermittelt sind; dann ist das Avogadro'sche Theorem anwendbar, nach welchem die Gewichte der einzelnen Molecüle der verschiedenen Substanzen im Verhältniss der Gewichte gleicher Volume der letzteren — im Verhältniss der specifischen Gewichte oder von Zahlen, die denselben proportional sind — stehen.

Ganz constant ist dieses Verhältniss im Allgemeinen nicht für zwei elastisch-flüssige Substanzen, so wie die letzteren in Untersuchung genommen werden können, so fern derartige Substanzen weder ganz genau den beiden genannten Gesetzen folgen, noch bei der einen und bei der anderen Substanz die Abweichungen von diesen Gesetzen für die nämliche Aenderung des Druckes und der Temperatur in demselben Sinne und demselben Betrage statthaben. Sehr genau sind auch für die meisten Substanzen die experimentalen Bestimmungen nicht, in welchem Verhältniss die Gewichte gleicher Volume von je einer dieser Substanzen und von atmosphärischer Luft für gewisse äussere Umstände stehen. Mit grösserer Schärfe ist bekannt, in welchen Verhältnissen solche Gewichte verschiedener Substanzen stehen, welche sämmtlich gleiche Gewichte Eines Elementes enthalten, oder die sich entsprechenden Gewichte von Substanzen, deren eine durch chemische Veränderung der anderen aus dieser entstehen kann. Zu solchen, auf Grund von chemischen Untersuchungen mit grosser Genauigkeit angebbaren Verhältnissen stehen nun — es ist Dies eine Consequenz des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes — die Moleculargewichts-Verhältnisse der betreffenden Substanzen in sehr einfacher Beziehung: die letzteren Verhältnisse resultiren aus den ersteren durch einfache, d. h. nach kleinen ganzen Zahlen vorzunehmende Abänderungen. Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen: die Bestimmungen der specifischen Gewichte der in Betracht kommenden Substanzen brauchen nur so weit richtig zu sein, dass kein Zweifel bleibt, nach welchen kleinen ganzen Zahlen die Verhältnisse der von der Chemie erkannten Gewichtswerthe abzuändern seien: Das genügt dafür, dass man s. g. (der Ausdruck ist nicht allzu wörtlich zu nehmen) theoretisch berichtigte Moleculargewichts-Verhältnisse ableiten kann. Die Zahlen, durch welche wir die Moleculargewichts-Verhältnisse ausdrücken, lassen wir dabei besser andere sein, als diejenigen sind, welche die specifischen Gewichte elastisch-flüssiger Substanzen bezogen auf das der atmosphärischen Luft als Einheit angeben; wir wählen dazu zweckmässig andere, natürlich den letzteren proportionale Zahlen, welche eine Anknüpfung an vorher, für die Verbindungsgewichte z. B., von uns gebrauchte Zahlenwerthe ermöglichen. Solche Zahlen erhalten wir, wenn wir die constanten specifischen Gewichte auf das der atmo-

sphärischen Luft = 1 bezogen ausdrückenden durchweg mit 28.88 multipliciren.

Es wurden vorher (S. 869) mehrere wasserstoffhaltige Verbindungen zusammengestellt, unter Angabe, welche Gewichte von ihnen je 1 Gew.-Th. Wasserstoff in sich enthalten; von fast allen ist das constante specifische Gewicht für den elastisch-flüssigen Zustand experimental ermittelt. Diesen Verbindungen wollen wir hier noch hinzufügen Wasserstoff selbst im freien Zustande, und von ihm auch 1 Gew.-Th. in Betracht ziehen; ausserdem, da jene Zusammenstellung mit der Angabe begann, dass 36.5 Gew.-Th. Chlorwasserstoff 35.5 Chlor enthalten, Aethylchlorür, von welchem 64.5 Gew.-Th. die nämliche Menge Chlor enthalten. Unter G bringt die nachstehende Uebersicht die S. 869 und die im Nächstvorhergehenden angegebenen, auf rein chemischen Untersuchungen beruhenden Gewichte für einige Substanzen; unter D die, auf das der atmosphärischen Luft als Einheit bezogenen specifischen Gewichte, wie sie experimental gefunden wurden; unter  $D \times 28.88$  die dem Vorausgeschickten entsprechenden proportionalen, also ebenfalls für gleiche Volume gefundene Gewichte ausdrückenden Zahlen, welche uns die Moleculargewichts-Verhältnisse — so genau, wie diese sich aus den experimentalen Bestimmungen der specifischen Gewichte ableiten — repräsentiren sollen; es springt sofort in die Augen, dass keine anderen als die dann angegebenen kleinen ganzen Zahlen es sind, mit welchen man die Werthe G multipliciren muss, um die genaueren Moleculargewichts-Verhältnisse, die s. g. theoretisch berichtigten Moleculargewichte zu erhalten.

	G	D	$D \times 28.88$	Berichtigte Molec.-Gewichte
Chlorwasserstoff	36.5	1.247	36.01	$36.5 = 1 \times 36.5$
Wasser . . . . .	9	0.623	17.99	$18 = 2 \times 9$
Ammoniak . . .	5.67	0.597	17.24	$17 = 3 \times 5.67$
Methan . . . . .	4	0.555	16.03	$16 = 4 \times 4$
Aethan . . . . .	5	1.075	31.05	$30 = 6 \times 5$
Amylwasserstoff	6	2.483	71.71	$72 = 12 \times 6$
Aethylen . . . .	7	0.971	28.04	$28 = 4 \times 7$
Benzol . . . . .	13	2.752	79.48	$78 = 6 \times 13$
Aethylchlorür . .	64.5	2.219	64.09	$64.5 = 1 \times 64.5$
Wasserstoff . . .	1	0.0693	2.00	$2 = 2 \times 1$

Alle in dem Nachfolgenden zu benutzenden Moleculargewichte sind in dieser Art berichtigte und durchweg sind sie da durch die in der letzten Verticalcolumnne der vorhergehenden Tabelle stehenden bez.-w. durch sich anschliessende Zahlen ausgedrückt.

Kennt man, auf Grund des in dem Vorhergehenden Dargelegten, die relativen Moleculargewichte einer grösseren Anzahl von Substanzen für den elastisch-flüssigen Zustand, welche das nämliche Element ent-

halten, und die Beträge an dem gemeinsamen Element in jenen Moleculargewichten, so lässt eine Betrachtung dieser Beträge ersehen, als in welchem Verhältniss zu jenen Moleculargewichten stehend man das Atomgewicht dieses Elementes anzunehmen habe. So z. B. für den Wasserstoff die Betrachtung einer Anzahl wasserstoffhaltiger Substanzen:

1 Molec.-Gew.	wiegt	und enthält	
	36.5 Gew.-Th.	1 Gew.-Th.	Wasserstoff
Chlorwasserstoff	18	2	-
Wasser . . . . .	2	2	-
Ammoniak . . .	17	3	-
Methan . . . . .	16	4	-
Aethylen . . . .	28	4	-
Aethylchlorür. .	64.5	5	-
Aethan . . . . .	30	6	-
Benzol. . . . .	78	6	-
Amylwasserstoff	72	12	-

Eine noch viel grössere Anzahl ihren Moleculargewichten und der quantitativen Zusammensetzung derselben nach bekannter wasserstoffhaltiger Substanzen, als sie die vorstehende Tabelle bietet, bestätigt das schon aus den da gebrachten Zahlen zu Folgernde: im Verhältniss zu den so wie angegeben ausgedrückten Moleculargewichten verschiedener Substanzen ist das Atomgewicht des Wasserstoffs  $H = 1$  zu setzen, sofern diese Gewichtsmenge Wasserstoff die kleinste ist, welche in den Moleculargewichten wasserstoffhaltiger Substanzen vorkommt, und zugleich die grösste, von welcher Multipla nach ganzen Zahlen 1, 2, 3 . . . in den Moleculargewichten derartiger Substanzen vorgefunden werden.

In ganz entsprechender Weise leiten sich die Atomgewichte anderer Elemente, wiederum im Verhältniss zu den Moleculargewichten von Substanzen, welche diese Elemente enthalten, ab: das des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs, des Chlors z. B. aus den Moleculargewichten kohlenstoff-, sauerstoff-, chlorhaltiger Substanzen und der quantitativen Zusammensetzung dieser Gewichte zu  $C = 12$ ,  $O = 16$ ,  $Cl = 35.5$  u. s. w.

Diese Art der Atomgewichts-Ableitung giebt für ein Element ein um so zuverlässigeres Resultat, je grösser die Zahl es enthaltender Substanzen ist, deren Moleculargewichte für jene Ableitung in Betracht genommen wurden, und je mannigfaltiger die Beträge an dem betreffenden Element in diesen Moleculargewichten sind. In je höherem Grade dem eben Hervorgehobenen entsprochen ist, um so wahrscheinlicher ist es, dass das richtige Atomgewicht des betreffenden Elementes erkennbar sei. Wäre z. B. — immer in Beziehung zu den von uns gebrauchten Moleculargewichten wasserstoffhaltiger Substanzen — das Atomgewicht des Wasserstoffs in Wirklichkeit nicht  $= 1$ , sondern kleiner: 0.5 oder 0.25 z. B., so dürfte man Angesichts der übergrossen

Anzahl wasserstoffhaltiger Substanzen, für welche man die Moleculargewichte und die Zusammensetzung der letzteren kennt, wohl erwarten dass unter ihnen auch welche seien, für die der Betrag an Wasserstoff im Moleculargewicht ein einfaches Multiplum von 0.5 bez.-w. von 0.25 wäre, ohne zugleich ein solches von 1 zu sein.

Als relativ sicher bestimmt — wenn auch nicht alle als gleich sicher bei Beurtheilung von dem eben eingenommenen Gesichtspunkt aus — sind wohl zu betrachten die Atomgewichte

H	C	N	O	S	Cl	Br	J
1	12	14	16	32	35.5	80	127,

als ziemlich sicher  $\text{Fl} = 19$ ,  $\text{Si} = 28$ ,  $\text{P} = 31$ ,  $\text{As} = 75$ , wohl auch noch  $\text{B} = 11$ ,  $\text{Hg} = 200$  und  $\text{Sn} = 118$ , als vielleicht weniger sicher  $\text{Se} = 79$  und  $\text{Te} = 128$ . Aber von der Ableitung des Atomgewichtes eines Elementes in solcher Weise, wie sie S. 884 für den Wasserstoff vorgenommen werden konnte, ist dann nicht mehr die Rede, wenn man nur für Eine Gruppe unzweifelhaft analoger Verbindungen des betreffenden Elementes den Betrag an dem letzteren in je 1 Moleculargewicht einer Verbindung kennt (dass z. B. in je 1 Moleculargewicht des Zinkmethyls, des Zinkäthyls und des Zinkamyls der Betrag an Zink 65, oder in je 1 Moleculargewicht des Aluminiumchlorids und der analogen Brom- und Jodverbindung der Betrag an Aluminium 54.8 ist), oder wenn man nur für eine einzige, ein gewisses Element enthaltende Substanz weiss, wie viel von jenem Element in 1 Moleculargewicht dieser Substanz enthalten ist (112 Eisen z. B. in dem Moleculargewicht des Eisenchlorids oder 52.4 Chrom in dem des Chromoxychlorids); in solchen Fällen ist nur zu ersehen, wie gross höchstens, aber nicht wie gross das Atomgewicht des in Frage stehenden Elementes zu setzen sei. Und für viele Elemente, für die wir auch nicht von Einer das eine oder das andere enthaltenden Substanz das Moleculargewicht kennen, lässt sich auch nicht einmal Das ersehen.

Bei der jetzt besprochenen Art der Atomgewichts-Ableitung er giebt sich zunächst für jedes Element einzeln das Atomgewicht im Verhältniss zu den Moleculargewichten dieses Element enthaltender Substanzen. Die Vergleichung der auf diese Art für verschiedene Elemente einzeln erhaltenen Atomgewichte lehrt die Verhältnisse der letzteren unter einander kennen. Es handelt sich nun darum, für Elemente, deren Atomgewichte nur unsicher oder überhaupt nicht in der jetzt besprochenen Weise festgestellt werden können, auf eine andere Art zu ermitteln, in welchen Verhältnissen ihre Atomgewichte zu den in ersterer Weise mit grösserer Sicherheit abgeleiteten, auf das Moleculargewicht des Chlorwasserstoffs = 36.5 u. s. w. bezogenen Atomgewichten einer gewissen Anzahl von Elementen stehen.

Es ist darüber zu entscheiden, welches von den mehreren, auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit bezogenen, einem Element beilegbaren Verbindungsgewichten (vgl. S. 870 f.) diesem Element als das Atomgewicht desselben zuzuerkennen sei: welcher z. B. von den vier nach dem vorher (S. 871) Erörterten dem Gold als das Verbindungsgewicht dieses Metalles ausdrückend beilegbaren Zahlenwerthen — 65.67, 98.5, 131.33, 197 — als das Atomgewicht des Goldes, in Beziehung auf das des Wasserstoffs als Einheit, angehend anzusehen sei.

Eine Entscheidung darüber gewährt für viele Elemente das Dulong-Petit'sche Theorem.

Die specifische Wärme der starren Körper — die Wärmemenge, deren 1 Gew.-Th. eines starren Körpers behufs der Erwärmung um  $1^{\circ}$  bedarf, bezogen auf diejenige Wärmemenge als Einheit, welche 1 Gew.-Th. Wasser von mittlerer Temperatur zum Zweck gleicher Erwärmung nöthig hat — wächst im Allgemeinen bei steigender Temperatur und besonders beträchtlich bei solchen Temperaturen, bei welchen Erweichung des betreffenden Körpers statthat; sie nähert sich bei den meisten starren Körpern, so viel wir wissen, bei hinreichend niedrigen Temperaturen einer constanten, d. h. sie ändert sich dann bei noch weiterer Erniedrigung der Temperatur nicht mehr erheblich. Bei einer ziemlich grossen Anzahl solcher Elemente, deren Atomgewichte sich in der vorher besprochenen Weise mit grösserer Sicherheit feststellen liessen, und auch bei solchen Elementen wie Selen und Tellur, für welche die Atomgewichte in dieser Weise vielleicht nicht eben so sicher, aber doch mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit zu ermitteln waren, ergeben sich die Producte aus den Atomgewichten in die constanten specifischen Wärmen für den starren Zustand annähernd gleich; diese Producte sind nämlich, wenn auch theilweise unter sich nicht unerheblich differirend, innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen sich nahe gerückt, im Vergleich zu den viel grösseren Abständen, in welchen die Atomgewichte bez.-w. die specifischen Wärmen der nämlichen Elemente aus einander stehen. Diese Producte aus den Atomgewichten in die specifischen Wärmen können als Atomgewichts-Wärmen bezeichnet werden: sie geben — als Wärmemengeneinheit die zur Erwärmung von 1 Gew.-Th. Wasser um  $1^{\circ}$  nöthige Wärmemenge angenommen — die Wärmemengen an, deren die durch die Atomgewichte ausgedrückten Quantitäten eines und des anderen Elementes (31 Gew.-Th. Phosphor, 200 Gew.-Th. Quecksilber z. B.) behufs gleicher Erwärmung bedürfen.

Es ist:

	P	S	As	Se	Br	Sn	J	Te	Hg
das Atomgewicht	31	32	75	79	80	118	127	128	200
die specif. Wärme	0.174	0.170	0.082	0.075	0.084	0.056	0.054	0.0474	0.032
d. Atomgew.-Wärme	5.4	5.4	6.2	5.9	6.7	6.6	6.9	6.1	6.4.

Nach dem Dulong-Petit'schen Theorem ist die Atomgewichts-Wärme aller Elemente annähernd gleich gross, bez.-w. ist für jedes Element das Atomgewicht so anzunehmen, dass es mit der die specifische Wärme ausdrückenden Zahl multiplicirt annähernd das nämliche Product giebt, welches die in der vorhergehenden kleinen Tabelle stehenden Elemente ergeben haben. Von den S. 886 noch einmal aufgeführten vier Zahlenwerthen, deren jeder dem Gold als Verbindungsgewicht beilegbar ist, genügt dieser Forderung, da die specifische Wärme des Goldes = 0.0324 gefunden ist, nur der letzte, 197 (es ist  $197 \times 0.0324 = 6.4$ ), und er und kein anderer ist hiernach dem Gold als das Atomgewicht desselben ausdrückend beizulegen.

In entsprechender Weise sind für viele andere Elemente, deren constante specifische Wärmen für den starren freien Zustand bestimmt worden sind, die ihnen zukommenden Atomgewichte abgeleitet worden. Für die Producte aus den Atomgewichten und den specifischen Wärmen hat sich aus den an einer grossen Anzahl von Elementen gewonnenen Daten 6.4 als der ungefähre durchschnittliche Betrag ergeben. Zu der einen wichtigen Regel, welche aus dem S. 883 Dargelegten hervorgeht: das auf das der atmosphärischen Luft = 1 bezogene constante specifische Gewicht eines elastisch-flüssigen Körpers giebt bei Multiplication mit 28.88 annähernd das Moleculargewicht dieses Körpers, bezogen auf das des Chlorwasserstoffs = 36.5 oder das des Wasserstoffs = 2, welches annähernd gefundene Moleculargewicht dann so wie dort angegeben auf Grund rein chemischer Bestimmungen zu einem genaueren zu berichtigen ist, kommt uns als eine zweite wichtige Regel: die auf die specifische Wärme des Wassers = 1 bezogene constante specifische Wärme eines Elementes für den starren freien Zustand desselben giebt bei Division in 6.4 annähernd das Atomgewicht dieses Elementes, bezogen auf das des Wasserstoffs = 1, welches annähernd gefundene Atomgewicht zu einem genaueren zu berichtigen ist, indem man für es das ihm nächstkommende auf das des Wasserstoffs = 1 bezogene Verbindungsgewicht des betreffenden Elementes setzt, oder auf Grund davon, dass das berichtigte Atomgewicht entweder das, wiederum auf das des Wasserstoffs = 1 bezogene Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes oder doch ein zu dem letzteren Gewicht in einem einfachen Verhältniss stehendes sein muss. Für eine Anzahl von Elementen — Kalium, Silber, Thallium z. B. — ergab sich in dieser Weise das Atomgewicht je eben so gross, als das Aequivalentgewicht. Für eine Anzahl anderer Elemente — Magnesium, Eisen, Blei u. a. — stellte sich das Atomgewicht doppelt so gross heraus, als das je einem derselben zukommende bez.-w. beigelegt gewesene Aequivalentgewicht. Für noch andere Elemente ergab sich das Atomgewicht in wiederum anderem Verhältniss zu diesem Aequivalentgewicht, und auch da war in Folge der neuen Feststellung der

Atomgewichte die atomistische Zusammensetzung von Verbindungen anders aufzufassen als vorher, wo man auf die Atomgewichte der betreffenden Elemente nur aus vermeintlichen Aequivalenz-Verhältnissen geschlossen hatte; in frischer Erinnerung der Chemiker steht, dass auf Grund der Bestimmung der specifischen Wärmen des Indijums, des Cers, des Didyms, des Lanthans die Atomgewichte dieser Elemente  $\frac{1}{2}$  mal so gross, als man sie vorher angenommen hatte, zu setzen und dem entsprechend die früher als Monoxyde, als Dichloride angesehenen Verbindungen als Sesquioxyde, als Trichloride zu betrachten sind.

Die Anwendung des Dulong-Petit'schen Theorems für die Fixirung des Atomgewichts eines Elementes setzt voraus, dass die constante specifische Wärme des letzteren für den starren freien Zustand untersucht sei. Dieser Voraussetzung ist für viele Elemente nicht genügt, auch noch nicht für alle diejenigen, deren Atomgewichte in der erstbesprochenen Weise nicht festzusetzen waren. Einen Anhaltspunkt dafür, auch für Elemente, deren specifische Wärme für den starren freien Zustand nicht ermittelt ist, das Atomgewicht abzuleiten, kann das Neumann'sche Theorem gewähren, in der jetzt demselben zu gebenden Deutung und Anwendung. Verstehen wir, als Wärmemengen-Einheit wiederum (vgl. S. 886) die zur Erwärmung von 1 Gew.-Th. Wasser um  $1^{\circ}$  nöthige Wärmemenge nehmend, unter Formelgewichts-Wärmen von Verbindungen diejenigen Wärmemengen, deren die durch die Formeln von Verbindungen repräsentirten Quantitäten der letzteren ( $\text{NaCl} = 58.5$  Gew.-Th. Chlornatrium,  $\text{HgO} = 216$  Gew.-Th. Quecksilberoxyd z. B.) behufs gleicher Erwärmung bedürfen, und die man durch Multiplication der Formelgewichte von Verbindungen mit den zugehörigen specifischen Wärmen erhält: das Neumann'sche Theorem besagt, es seien die Formelgewichts-Wärmen atomistisch analog zusammengesetzter und formulirter starrer Verbindungen annähernd gleich gross. Die Formelgewichts-Wärmen der Monochloride  $\text{RCl}$  von Metallen sind z. B. = 12-13, die der Dichloride  $\text{RCl}_2 = 18-19$ . In Anwendung des Neumann'schen Theorems für die Entscheidung, welches Atomgewicht man einem Element beilegen soll, hat man für Verbindungen dieses Elementes die atomistischen Formeln so zu schreiben, dass sich die Formelgewichts-Wärmen (annähernd) eben so gross ergeben, wie für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen aus Elementen, deren Atomgewichte bereits festgestellt sind. Für das Baryum, dessen specifische Wärme für den starren freien Zustand noch nicht experimental bestimmt ist, kann es z. B. hiernach als unentschieden angesehen werden, ob sein Atomgewicht (wie z. B. das des Lithiums oder des Thalliums, nach den specifischen Wärmen dieser Metalle) eben so gross wie sein Aequivalentgewicht 68.5 zu setzen oder durch eine zu dieser Zahl in einem einfachen Verhältniss stehende, etwa (wie z. B. bei dem Calcium oder dem Blei, gleichfalls

auf Grund der specifischen Wärmen dieser Metalle) durch die das Doppelte des Aequivalentgewichtes betragende Zahl — dann also 137 — auszudrücken sei. Die specifische Wärme des Chlorbaryums, welche = 0.090 bestimmt ist, entscheidet dem Neumann'schen Theorem gemäss für das Letztere. Das Chlorbaryum kann nicht  $\text{BaCl}$  (wo  $\text{Ba} = 68.5$  wäre) mit dem Formelgewicht 104 sein, weil sich hierfür die Formelgewichts-Wärme zu  $104 \times 0.090 = 9.36$  ergäbe, ganz abweichend von der sonst für Monochloride  $\text{RCl}$  geltenden, wie schon bemerkt 12-13 betragenden; das Chlorbaryum ist  $\text{BaCl}_2$  (wo  $\text{Ba} = 137$ ) mit dem Formelgewicht 208, weil sich hierfür die Formelgewichts-wärme zu  $208 \times 0.090 = 18.7$  ergibt, ganz übereinstimmend mit der sonst für Dichloride  $\text{RCl}_2$  geltenden, wie bereits bemerkt 18-19 betragenden.

Nachdem Regnault schon vorher auf etwas Dem Entsprechendes für Legirungen aufmerksam gemacht hatte, die nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzt sind (unter Annahme solcher Atomgewichte für die in die Zusammensetzung der Legirungen eingehenden Metalle, wie sie zu den specifischen Wärmen der letzteren passen), hob Garnier eine bei Betrachtung einiger Reihen eigentlich chemischer Verbindungen unter einem anderen Gesichtspunkt, als der zur Aufstellung der bisher erörterten Theoreme veranlassende war, sich ergebende Regelmässigkeit hervor, welche gleichfalls für die Fixirung des Atomgewichts eines Elements verwerthet werden kann; und namentlich Cannizzaro hat diese Regelmässigkeit, auf welche hin er einer Anzahl von Elementen die jetzt denselben zuerkannten Atomgewichte beilegte, zu Beachtung gebracht. Das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem — bezeichnen wir so Das, um was es sich hier handelt — besagt: für mehrere Reihen von Verbindungen ergibt sich bei Division der Formelgewichts-Wärme je einer Verbindung durch die Anzahl der in der Formel stehenden elementaren Atome ein Quotient, welcher der für viele Elemente gefundenen Atomgewichts-Wärme, 6.4 ungefähr, nahe kommt. Wir haben z. B., beschränken wir uns auf die wenigen bereits benutzten Chlorverbindungen von Metallen:

	d. Formelgew.-Wärme	d. Quotient
für Monochloride $\text{RCl}$	12-13	: 2 = 6.0-6.5,
- Dichloride $\text{RCl}_2$	18-19	: 3 = 6.0-6.3.

Welches Atomgewicht einem Element, z. B. wiederum dem Baryum, zuzuschreiben sei, entscheidet sich dann einfach danach, es sei das Atomgewicht so anzunehmen, dass für die mit ihm formulirten Verbindungen des betreffenden Elements der eben besprochenen Regelmässigkeit genügt werde. Das Atomgewicht des Baryums kann nicht = 68.5 sein, weil für Chlorbaryum, dann  $\text{BaCl}$ , die Formelgewichts-Wärme 9.36 bei Division durch 2 den von 6.4 ganz abweichenden Quotient 4.7 ergibt; das Atomgewicht des Baryums ist = 137 zu

setzen, weil für Chlorbaryum, dann  $\text{BaCl}_2$ , die Formelgewichts-Wärme 18.7 bei Division durch 3 den Quotient 6.2 ergibt.

Die beiden zuletzt erörterten Regelmässigkeiten haben sich später in weiterem Umfang wiedergefunden, als der durch die Verbindungen, an welchen sie zuerst nachgewiesen und bestätigt wurden, bezeichnet war. Die in dem Neumann'schen Theorem ihren Ausdruck findende ergab sich zunächst für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen von ähnlichem chemischem Charakter: basische Oxyde z. B., auch noch gewisse Aehnlichkeiten im chemischen Verhalten zeigende Schwefelverbindungen oder Halogenverbindungen, analoge Salze einer Säure oder Salze atomistisch analog zusammengesetzter Säuren. Später wurde erkannt, dass auch atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen von ganz unähnlichem chemischem Charakter annähernd gleich grosse Formelgewichts-Wärmen zukommen: dem wolframsauren Kalk  $\text{CaWO}_4$  und dem überchlorsauren Kali  $\text{KClO}_4$  oder dem übermangansauren Kali  $\text{KMnO}_4$  z. B.; dem Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder dem Antimonoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und dem chlorsauren Kali  $\text{KClO}_3$  und dem arsensauren Kali  $\text{KAsO}_3$ ; dem Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und dem chromsauren Kali  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  u. a. Die in dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem ihren Ausdruck findende Regelmässigkeit ergab sich zunächst für einfachere Verbindungen, namentlich von halogenen Elementen mit Metallen; sie wurde wiedergefunden für complicirter zusammengesetzte Verbindungen wie z. B. für die sog. Doppelverbindungen  $\text{ZnK}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{PtK}_2\text{Cl}_6$ .

Selbstverständlich würde es für die Anwendbarkeit der hier besprochenen Methoden, auf Grund der specifischen Wärmen starrer Substanzen die Atomgewichte von Elementen abzuleiten, von grossem Vortheil sein, wäre die durch das Dulong-Petit'sche Theorem ausgedrückte Beziehung zwischen den specifischen Wärmen und den Atomgewichten bei Elementen, wären die durch das Neumann'sche und das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem ausgedrückten Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen und den durch die atomistisch geschriebenen Formeln repräsentirten Gewichten bei Verbindungen ganz allgemein gültig. Aber Das sind diese Beziehungen — nach den bei niedrigeren Temperaturen ausgeführten, bei zugänglicheren Temperaturen ausführbaren Bestimmungen der specifischen Wärmen — sämmtlich nicht.

Für den Kohlenstoff, für welchen man bei dessen Schwerschmelzbarkeit eine der gewöhnlichen nahe kommende Temperatur als eine zur Ermittlung der constanten specifischen Wärme geeignete hätte betrachten dürfen, ergaben die Versuche eines auch in solchen Bestimmungen ausgezeichneten Forschers die specifische Wärme zwischen etwa  $8^0$  und  $98^0$  für verschiedene Zustände des genannten Elements verschieden: die des Graphits = 0.200, die des Diamants = 0.147;

nach der ersteren Zahl ist für das Atomgewicht des Kohlenstoffs  $C = 12$  die Atomgewichts-Wärme = 2.4, nach der letzteren = 1.8, das eine wie das andere Mal viel kleiner, als die S. 886 für eine Anzahl von Elementen gefundenen Atomgewichts-Wärmen und als die im Durchschnitt aus den Resultaten für eine noch grössere Zahl von Elementen zu 6.4 abgeleitete Atomgewichts-Wärme. Auch für Bor und für Silicium haben die, wenn gleich nicht mit ganz reinen Präparaten vorgenommenen Bestimmungen der specifischen Wärmen innerhalb der eben angegebenen Temperaturgrenzen erkennen lassen, dass da für diese Elemente die Atomgewichts-Wärmen beträchtlich kleiner sind, als für die grosse Zahl derer, bei welchen das Dulong-Petit'sche Theorem sich bestätigt. Und Aehnliches ergeben die Atomgewichts-Wärmen auch anderer Elemente, so wie die ersteren in bald noch einmal zu erwähnender Weise indirect (aus den Formelgewichts-Wärmen von Verbindungen) abzuleiten sind. — Das Neumann'sche Theorem ist nicht allgemein zutreffend. Die Formelgewichts-Wärmen atomistisch analog zusammengesetzter Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Metallen X, deren Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechen, sind zwar annähernd gleich gross, aber bemerklich kleiner sind die atomistisch analog zusammengesetzter Sauerstoffverbindungen solcher Metalle, und wiederum kleiner als die letzteren Formelgewichts-Wärmen ist die einer atomistisch analog zusammengesetzten Sauerstoffverbindung des Siliciums. Es ist die Formelgewichts-Wärme:

von Verbindungen XCl, XBr, XJ	13	ungefähr
- " " XO	10.4	-
von Verbindungen XCl <sub>2</sub> , XBr <sub>2</sub> , XJ <sub>2</sub>	19.2	ungefähr
- " " XO <sub>2</sub>	14.4	-
- SiO <sub>2</sub>	11.3	-

Die Formelgewichts-Wärmen vieler Verbindungen, welche auf 3 Sauerstoffatome 2 andersartige Atome enthalten, sind annähernd gleichen gross, aber beträchtlich kleiner sind die Formelgewichts-Wärmen derartiger Verbindungen, wenn das eine der beiden letzteren Atome ein Kohlenstoffatom ist, und noch kleiner ist die Formelgewichts-Wärme der doch auch atomistisch analog zusammengesetzten Borsäure. Es ist die Formelgewichts-Wärme

von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeTiO <sub>3</sub> , AsKO <sub>3</sub> , NKO <sub>3</sub>	25	ungefähr
- CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , FeCO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>	20	-
- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	-

Wenn das Neumann'sche Theorem noch zutrifft für die atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, deren Formelgewichts-Wärmen annähernd gleich gross, 36 ungefähr, sind, so bewährt es sich doch nicht für das gleichfalls atomistisch

analog zusammengesetzte borsaure Blei  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ , dessen Formelgewichts-Wärme nur gegen 27 beträgt. Die Gültigkeit des Neumannschen Theorems bestätigt sich in keiner Weise für die zwei atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen Kupferoxydul  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Wasser (starres)  $\text{H}_2\text{O}$ ; die Formelgewichts-Wärme jenes Oxyduls ist nahezu = 16, die des Eisens zu 8.6 oder wenig grösser bestimmt worden. — Und was hier an Einzelangaben anzuführen war, lässt auch leicht ersehen, dass das Garnier-Cannizaro'sche Theorem keineswegs allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Dividirt man in die Formelgewichts-Wärme eines Oxydes, und namentlich in die der Kieselsäure, oder in die eines kohlen-sauren Salzes oder des erwähnten borsauren Blei's oder des (starren) Wassers mit der Anzahl der in der betreffenden Formel stehenden elementaren Atome, so erhält man in jedem dieser Fälle einen Quotient, welcher von der für viele Elemente gefundenen Atomgewichts-Wärme, 6.4 ungefähr, erheblich abweicht oder ganz verschieden ist.

Bezüglich Dessen, ob die drei besprochenen Theoreme zutreffen oder nicht, findet ein gewisser Zusammenhang statt, darauf beruhend, dass keineswegs die Atomwärmern aller Elemente bei solchen Temperaturen, bei welchen die Elemente sich — isolirt oder in starren Verbindungen — in wirklich starrem (nicht etwa in erweichtem) Zustand befinden, annähernd gleich gross sind, und in welchen Beziehungen die Formelgewichts-Wärmern starrer Verbindungen zu den Atomgewichts-Wärmern der in den letzteren enthaltenen Elemente stehen. Directe Bestimmungen der constanten specifischen Wärmern der isolirten Elemente haben die Atomgewichts-Wärmern des Schwefels und des Phosphors (vgl. S. 886) merklich kleiner, = 5.4, ergeben, als die, im Durchschnitt etwa 6.4 betragenden vieler anderer Elemente; die Atomgewichts-Wärme ist für den isolirten Kohlenstoff bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur = 1.8 oder wenig grösser, für das Silicium = 4 ungefähr und für das Bor gegen 3. Indirect leiten sich, auch für eine der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur, die Atomgewichts-Wärmern mehrerer anderer Elemente, so wie diese da in starren Verbindungen enthalten sind, gleichfalls in erheblich kleineren Beträgen als 6.4 etwa ab: die des Sauerstoffs z. B. = 4 und die des Wasserstoffs = 2.3 ungefähr; und für diese Elemente ist anzunehmen, dass sie auch, könnte man sie bei der nämlichen Temperatur isolirt im starren Zustand auf ihre specifischen Wärmern untersuchen, dieselben Atomgewichts-Wärmern wie die eben genannten ergeben würden, ebenso wie die in gleicher Weise für das Jod, den Schwefel, den Kohlenstoff u. a. indirect abgeleiteten Atomgewichts-Wärmern mit den aus directer Ermittlung der specifischen Wärmern dieser Elemente für die letzteren folgenden übereinstimmen. Die indirecte Ableitung der Atomgewichts-Wärmern von Elementen für den

starren Zustand der letzteren ist darauf hin möglich, dass die Formelgewichts-Wärmen starrer Verbindungen sich einfach aus den Atomgewichts-Wärmen der darin enthaltenen Elemente zusammensetzen, die Summen derselben sind <sup>1)</sup>). Bestehen mehrere Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung nur aus solchen Elementen, deren Atom-

<sup>1)</sup> Zieht man, die Atomgewichts-Wärme eines Metalls X = 6.4 ungefähr setzend, ab von der Formelgewichts-Wärme

von XJ = 13 ungef. von XS = 12 ungef.  
die Atomgewichts-Wärme - X = 6.4 - - X = 6.4 -  
so bleibt

die Atomgewichts-Wärme - J = 6.6 - - S = 5.6 -  
in naher Uebereinstimmung mit den aus der directen Ermittlung der specifischen Wärmen folgenden Atomgewichts-Wärmen (vgl. S. 886) dieser Elemente.

Zieht man, ganz entsprechend, ab von den Formelgewichts-Wärmen  
v. XO = 10.4 ungef. v. XO<sub>2</sub> = 14.4 ungef. v. X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25 ungef.  
d. At.-Gew.-W. - X = 6.4 - - X = 6.4 - - X<sub>2</sub> = 12.8 -  
so bleibt

d. At.-Gew.-W. - O = 4 - - O<sub>2</sub> = 8 - - O<sub>3</sub> = 12.2 -  
oder - O = 4 - - O = 4 -

Zieht man nun unter Benutzung des so erlangten Resultates bezüglich der Atomgewichts-Wärme des Sauerstoffs in starren Verbindungen desselben ab von der Formelgewichts-Wärme

von H<sub>2</sub>O = 8.6 ungefähr  
die Atomgewichts-Wärme - O = 4 -  
so bleibt für H<sub>2</sub> 4.6 oder als Atomgewichts-Wärme des Wasserstoffs für H 2.3 ungefähr.

Die in dieser Weise für Sauerstoff und Wasserstoff indirect abgeleiteten Atomgewichts-Wärmen können nicht darauf Anspruch machen, dass sie als sehr genau bestimmte betrachtet werden. Abgesehen davon, dass die specifische Wärme der nämlichen starren Substanz für nahezu die nämliche Temperatur von verschiedenen Beobachtern etwas verschieden gefunden worden ist, sind die Formelgewichts-Wärmen der Glieder je einer Gruppe von atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen — der einzelnen Verbindungen XO z. B. — sich ja, auch wenn sie als dem Neumann'schen Theorem entsprechend anzusehen sind, nicht genau sondern nur annähernd gleich, und ist also die im Durchschnitt für je eine solche Gruppe anzugebende Formelgewichts-Wärme nur eine ungefähre; es verhält sich ähnlich mit den Atomgewichts-Wärmen der als dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechend anzusehenden Metalle X. Was an Unsicherheit für diese Data vorhanden ist, concentrirt sich auf den bei der Subtraction bleibenden verhältnissmässig kleinen Rest, welcher die Atomgewichts-Wärme des Sauerstoffs und dann die des Wasserstoffs angeben soll. Immerhin aber scheint mir diese Art der Ableitung der Atomgewichts-Wärme des Wasserstoffs in starren Verbindungen — die Atomgewichts-Wärme ist für dieses Element, da H = 1, zugleich die specifische Wärme — ein verlässigeres Resultat zu ergeben, als die mehrfach versuchte, die Atomgewichts-Wärme oder specifische Wärme des starren Wasserstoffs abzuleiten aus der Vergleichung der specifischen Wärmen des reinen Palladiums und des mit occludirtem Wasserstoff beladenen, da in dem letzteren Präparat der Gehalt an Wasserstoff dem Gewicht nach nur ein sehr kleiner ist und der Einfluss der Concentrirung der Unsicherheiten in den Vergleichungsdaten auf einen so kleinen Rest sich vervielfacht geltend machen muss. Die in der letztbesprochenen Weise für die specifische bez.-w. die Atomgewichts-Wärme des starren Wasserstoffs abzuleitenden Werthe sind denn auch recht stark auseinandergehend gefunden: von Roberts u. Wright (Journ. of the Chem. Society [2] XI, 112; 1878) nach verschiedenen Versuchen wechselnd zwischen 4 und über 9, von Dewar (Philosophical Magazine [4] XLVII, 334; 1874) zwischen gegen 4 und gegen 6; nach einer gerade jetzt veröffentlichten Mittheilung (Bulletin de la Société chimique XXXI, 197; 1879) hat Beketoff aus seinen Ver-

gewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechend annähernd gleich gross, = 6.4 etwa sind, so müssen für sie, für  $X_x Y_y$  und  $X_x^1 Y_y$ : für AgJ und CuJ oder für  $X_x Y_y$  und  $X_x Y_y^1$ : für  $PbBr_2$  und  $PbJ_2$  z. B., die Formelgewichts-Wärmen annähernd gleich gross sein — für solche Verbindungen und speciell für die eben angegebenen Beispiele annähernd =  $(x + y) \times 6.4$ ; das Neumann'sche Theorem und auch das Garnier-Cannizzaro'sche wird zutreffen. Ist in atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen ein Element Z enthalten, dessen Atomgewichts-Wärme dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht entspricht, — Sauerstoff z. B. — in gleicher Atomanzahl in den verschiedenen Verbindungen, in  $X_x Z_x$  und  $X_x^1 Z_x$ :  $SnO_2$  und  $TiO_2$  z. B., Elementen gegenüber deren Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem gemäss sind, so wird für diese Verbindungen das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem sich nicht mehr bestätigen; für sie werden noch in Einklang mit dem Neumann'schen Theorem die Formelgewichts-Wärmen unter einander übereinstimmen, aber nicht mit den Formelgewichts-Wärmen der atomistisch analog zusammengesetzten vorher besprochenen Verbindungen:  $PbBr_2$  und  $PbJ_2$  z. B., sondern im Vergleich zu diesen werden sie dem entsprechend kleiner sein, um wie viel die Atomgewichts-Wärme des dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht bestätigenden Elementes kleiner ist als die der mit diesem Theorem in Einklang stehenden Elemente, und wie viele Atome des ersteren Elementes in der einen Gruppe von Verbindungen stehen an der Stelle von eben so vielen Atomen von Elementen der letzteren Art in der anderen Gruppe von Verbindungen. Die Abweichung von dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem und, Verbindungen wie  $PbBr_2$ ,  $HgJ_2$  z. B. gegenüber, die vom Neumann'schen Theorem wird noch grösser sein für Verbindungen wie  $SiO_2$ , in welchen noch ein zweites dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht entsprechendes Element enthalten ist. Und ganz mit dem eben Gesagten in Einklang ist im Vergleich mit der Formelgewichts-Wärme von  $Fe_2O_3$ ,  $FeTiO_3$  u. a. die von  $FeCO_3$ ,  $MgCO_3$  u. a. kleiner, und noch kleiner die von  $B_2O_3$  (vgl. S. 891). Die drei Theoreme, welche als Anhaltspunkte für die Fixirung der Atomgewichte von Elementen während hier erörtert wurden, wären dann allgemein gültig und für die Entscheidung bezüglich der den verschiedenen Elementen beizulegenden Atomgewichte ganz verlässlich, wenn alle Elemente

suchen den Werth 5.9 abgeleitet. Dafür, dass bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur die Atomgewichts-Wärme des in starren Verbindungen enthaltenen Wasserstoffs = 2.3, die des Sauerstoffs = 4, die des Kohlenstoffs = 1.8 sei, d. h. je einen dem angegebenen sich nähernden Werth habe, spricht noch, wie mit diesen Werthen für eine grosse Zahl diese Elemente enthaltender, namentlich auch organischer Verbindungen sich die Formelgewichts-Wärmen und daraus die specifischen Wärmen in befriedigender Uebereinstimmung mit den directen Ermittlungen der letzteren berechnen (vgl. Annalen der Chemie, III. Suppl.-Bd., 334; 1864).

im starren Zustand dem Dulong-Petit'schen Theorem gemäss annähernd gleich grosse Atomgewichts-Wärmen, sagen wir 6.4, besässen und die Formelgewichts-Wärmen aller Verbindungen  $X_x Y_y Z_z \dots = (x + y + z \dots) \times 6.4$  wären.

In der neueren Zeit sind bekanntlich einige bis dahin zugegebene Ausnahmen von dem Dulong-Petit'schen Theorem in gewissem Sinne beseitigt worden, namentlich die den Kohlenstoff betreffende. Von ganz niedriger Temperatur,  $-50^0$  an, wächst die spezifische Wärme des durchsichtigen Kohlenstoffs: des Diamants und die bei jener Temperatur sehr beträchtlich grössere des undurchsichtigen: des Graphits und der amorphen Kohle bei steigender Temperatur rasch, und die Differenz zwischen diesen beiden spezifischen Wärmen nimmt dabei ab; von etwa  $+600^0$  an, wo die spezifische Wärme der beiden genannten Modificationen des Kohlenstoffs die nämliche geworden ist, ändert sich dieselbe bei noch weiterer Steigerung der Temperatur langsamer, sich einer, bei  $+1000^0$  etwa erreichten als constant zu betrachtenden nähernd, welcher als Atomgewichts-Wärme des Kohlenstoffs der dem Dulong-Petit'schen Theorem in dem nämlichen Maasse, wie bei Schwefel und bei Phosphor (vgl. S. 886), annähernd gemässe Werth 5.5 entspricht. Bei hoher Temperatur tritt für den Kohlenstoff Das ein, was für andere Elemente: den Phosphor oder das Selen z. B., bei niedriger Temperatur eintritt: annähernd constante spezifische Wärme, die dann für verschiedene Modificationen des betreffenden Elementes gleich gross ist (der gewöhnliche blassgelbe Phosphor zeigt gegen  $+30^0$  hin eine beträchtlich grössere spezifische Wärme als der rothe, aber die Differenz der spezifischen Wärmen dieser beiden Modificationen ist nach Dem, was jetzt vorliegt, bei etwa  $-40^0$  erheblich verringert, und bei noch niedrigeren Temperaturen wohl ganz zurücktretend; zwischen  $+80^0$  und  $+20^0$  ist die spezifische Wärme des amorphen Selens beträchtlich grösser als die des krystallinischen, aber zwischen  $+8^0$  und  $-20^0$  mit der letzteren übereinstimmend). Aehnlich wie der Kohlenstoff verhalten sich das Bor und das Silicium, im Gegensatz zu anderen Elementen wie z. B. das Kalium und das Natrium; für diese Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur weich sind und da eine allzugrosse spezifische Wärme ergeben würden, hat man dieselbe unterhalb  $0^0$ , wo die genannten Metalle wirklich starr sind, bestimmen müssen, um die constanten spezifischen Wärmen zu erfahren, welche dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechende Atomgewichts-Wärmen ergeben; für das Bor ist erst oberhalb  $+600^0$ , für das Silicium oberhalb  $+200^0$  etwa die spezifische Wärme constant, und dieser constanten spezifischen Wärme entspricht, in annäherndem Einklang mit dem Dulong-Petit'schen Theorem, die bei dem ersteren Element dann 5.5, die bei dem letzteren dann 5.7 betragende Atomgewichts-Wärme.

Die Vermuthung liegt nahe, dass es ebenso wie für einige Elemente, welche bei niedrigen Temperaturen sich bezüglich ihrer Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht fügen, aber Dies doch bei angemessen erhöhten Temperaturen thun, auch für Verbindungen sein möge, für welche bei niedrigen Temperaturen das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem nicht zutrifft und die da bei Vergleichung mit anderen atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen das Neumann'sche Theorem nicht bestätigen; solche Verbindungen, Elemente der vorbezeichneten Art enthaltend, bekämen erst bei angemessen höheren Temperaturen ihre constanten specifischen und die entsprechenden Formelgewichts-Wärmen, und würden dann die bisher vermisste Unterordnung unter die genannten Theoreme ergeben. Es ist in der That ganz wahrscheinlich, dass bei höheren Temperaturen, bei welchen die Atomgewichts-Wärme des Kohlenstoffs grösser ist, als bei niedrigeren, auch die Formelgewichts-Wärmen kohlenaurer Salze  $XCO_3$  grösser seien, als bei niedrigeren, und den Formelgewichts-Wärmen der Verbindungen  $X_2O_3$  ( $Fe_2O_3$ ,  $FeTiO_3$  u. s. w.) näher kommen. Aber abgesehen davon, dass mehrere kohlenaurer Salze schon Zersetzung erleiden werden, bevor die für das Zutreffen des Neumann'schen Theorems erforderliche Vergrösserung ihrer specifischen und damit ihrer Formelgewichts-Wärmen durch Temperaturerhöhung erreicht ist, würde auch für die Sauerstoffverbindungen  $X_2O_3$ , weil sie bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur den Sauerstoff mit einer dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht gemässen Atomgewichts-Wärme enthalten, Vergrösserung der Formelgewichts-Wärme mit steigender Temperatur bis zu einer gewissen Grenze in Aussicht zu nehmen sein; und wenn in Verbindungen von diesem atomistischen Zusammensetzungsverhältniss an der Stelle von X gar kein dem Dulong-Petit'schen Theorem sich unterordnendes Element enthalten ist, müsste die Vergrösserung der Formelgewichts-Wärme bis zu dieser Grenze noch viel beträchtlicher sein. Bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur ist die Formelgewichts-Wärme von  $B_2O_3 = 17$ , die von Verbindungen  $XCO_3 = 20$ , die von Verbindungen  $X_2O_3 = 25$  ungefähr; die Formelgewichts-Wärmen aller dieser Verbindungen müssten (vgl. S. 894 f.)  $= 5 \times 6.4 = 32$  ungefähr sein, wenn sich für sie das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem und bei Vergleichung derselben unter einander und mit Verbindungen von der Art wie  $X_2J_3$  das Neumann'sche Theorem bewähren sollte. Was für das Kupferoxydul  $Cu_2O$  (dessen Formelgewichts-Wärme bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur  $= 16$ ) etwa noch gehofft werden könnte, ist für das Eis  $H_2O$  (dessen Formelgewichts-Wärme zwischen  $-21^\circ$  und  $-2^\circ = 8.6$  ermittelt ist) nicht zu hoffen: dass bei angemessen hoher Temperatur die Formelgewichts-Wärme der einen und der an-

deren Verbindung für den starren Zustand derselben zu  $3 \times 6.4 = 19$  ungefähr zu bestimmen sei. Alles Dies, was für die allgemeine Gültigkeit der hier besprochenen Theoreme vorauszusetzen wäre, lässt sich nicht realisiren und nicht wie etwas factisch Statthabendes in Betracht nehmen.

Ich habe die drei Theoreme, welche für die Fixirung der Atomgewichte von Elementen auf Grund von Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen starrer Körper und den Atomgewichten der letzteren oder den ihrer atomistischen Zusammensetzung entsprechenden Formelgewichten in Anwendung gekommen sind, ausführlich besprochen, weil auf sie hin die Atomgewichte einer grossen Zahl von Elementen so, wie es jetzt geschieht, angenommen worden sind; die jüngere Generation denkt allerdings nur wenig mehr daran, auf was hin die von ihr als festgestellt anerkannten Atomgewichte aller einzelner Elemente aufgekomen sind. Alle diese Theoreme sind, mindestens so weit es sich um ihre Prüfung an und um die in der eben angegebenen Richtung zu versuchende Benutzung von Ermittlungen der specifischen Wärme, die bei zugänglicheren Temperaturen ausführbar sind, handelt, nicht allgemein gültig. Deshalb brauchen die auf Grund dieser Theoreme abgeleiteten Atomgewichte, welche jetzt gebraucht werden, nicht unrichtige zu sein; auch mit nicht allgemein gültigen Hilfsmitteln lässt sich Richtiges finden. Aber eine Controle dafür, dass das Gefundene das Richtige sei, ist doch wünschenswerth, und dazu, dass man sich nach einem, eine solche Controle für Atomgewichts-Feststellungen gewährenden weiteren Anhaltspunkt umsehe, drängt noch ein Anderes: dass es Elemente giebt, für welche die zwei bisher erörterten Hilfsmittel zur Erkenntniss, in welchen Verhältnissen ihre Atomgewichte unter einander bez.-w. zu den bereits sicherer festgestellten anderer Elemente stehen, nicht anwendbar sind. Derartige Elemente sind — abgesehen von solchen, für welche oder für Verbindungen von welchen die specifischen Wärmen nur unsicher ermittelt sind — z. B. Yttrium und Thorium.

Einen ein drittes Hilfsmittel zu dieser Erkenntniss abgebenden Anhaltspunkt gewährt uns der Isomorphismus. Aus dem Isomorphismus von zwei Verbindungen können wir bei Kenntniss der quantitativen Zusammensetzung derselben eine Schlussfolgerung darauf ziehen, in welchem Verhältniss die Atomgewichte des einen in der einen und des anderen dafür in der anderen Verbindung enthaltenen Elementes stehen; wir können dann, wenn das Atomgewicht des einen Elementes in Beziehung zu dem des Wasserstoffs bekannt ist, das bis dahin unbekanntes Atomgewicht des anderen Elementes eben so bezogen ableiten.

Als erste Frage wirft sich hier natürlich die auf: welche Verbindungen sind isomorphe? Darauf wird, wie bekannt, gewöhnlich die Antwort gegeben: Verbindungen von gleicher oder annähernd gleicher Krystallform und analoger Zusammensetzung.

Von den zwei Attributen, welche hiernach Verbindungen dafür, dass sie isomorphe zu nennen seien, zukommen sollen, ist das eine: die Krystallform, und dass dieselbe für die betreffenden Verbindungen eine übereinstimmende sei, als etwas Thatsächliches festzustellen; das andere: die analoge Zusammensetzung, so fern darunter analoge atomistische Zusammensetzung verstanden ist, nur durch Schlussfolgerung auf Grund der Kenntniss der quantitativen Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen und der Atomgewichte der darin enthaltenen Elemente: wie entweder diese Atomgewichte bereits anderweitig bestimmt sind oder wie sie anzunehmen seien.

Der Nachweis der Analogie der atomistischen Zusammensetzung, handelt es sich um die der Molecüle der in Betracht kommenden Substanzen, kann unsicher sein, selbst bei Verbindungen, für deren Elemente die denselben zukommenden Atomgewichte bekannt sind. Man braucht nur daran zu denken, dass wir über die Moleculargewichte krystallisirter Substanzen so gut wie Nichts wissen, dass unsere Formeln kaum mehr als die atomistischen Zusammensetzungsverhältnisse angeben, dass von diesen Formeln die Molecularformeln Multipla nach uns unbekanntem Zahlen sein können (Kalkspath  $\text{Ca}_x\text{C}_x\text{O}_{3x}$ , Aragonit  $\text{Ca}_y\text{C}_y\text{O}_{3y}$  z. B.), dass die Vervielfachung der Formel einer Verbindung gegenüber der Formel einer anderen beide als atomistisch analog zusammengesetzte Molecüle besitzend erscheinen lassen kann, während Dies nach den den nämlichen Verbindungen gewöhnlich beigelegten Formeln nicht der Fall wäre (ich erinnere an die gleich krystallisirten Substanzen Rutil und Zirkon, deren Formeln  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrSiO}_4$  geschrieben nicht analoge,  $\text{TiTiO}_4$  und  $\text{ZrSiO}_4$  geschrieben analoge sind).

Uebereinstimmung der Krystallform verschiedener Verbindungen zeigt an sich für die letzteren nicht Analogie der atomistischen Zusammensetzung an. Am Wenigsten — wo möglich — im regulären System, wo jede Form bei den verschiedenartigst zusammengesetzten Substanzen — das Oktaëder z. B. bei Diamant, Chlornatrium  $\text{NaCl}$ , Zinkkaliumcyanid  $\text{ZnK}_2\text{Cy}_4$ , Zinnkaliumchlorid  $\text{SnK}_2\text{Cl}_6$ , salpetersaurem Baryt, Alaun u. s. w. — ganz die nämliche Physiognomie hat; an dieser erkennen bez.-w. unterscheiden wir gleichgefärbte oktaëdrisch krystallisirte Substanzen ganz verschiedener Art mit dem Auge eben so wenig, wie gleichgefärbte Gänse oder Schafe, und dass wir es im ersteren Fall nicht können, beruht nicht etwa auf unzureichender Uebung des Sinns für Physiognomien, die in Fällen der letzteren Art ein Gänsemädchen oder einen Schäfer auch gleichgefärbte Indi-

viduen der Heerde unterscheiden lassen kann. In den anderen Systemen geben bestimmte Winkel den einzelnen Formen bestimmte Physiognomien; die als gewöhnlichste am Zirkon vorkommende Pyramide erkennen wir z. B. wieder am Rutil, die Züge des Spaltungs-Rhomboëders des Kalkspaths an den Krystallen des salpetersauren Natrons, an den Krystallen des sauren schwefelsauren Kalis eine ganz ähnliche rhombische Pyramide, wie die an dem aus Lösungen krystallisirten Schwefel sich zeigende ist. Das Zusammenvorkommen bestimmter Formen in einer gewissen Art, zusammen mit den diesen Formen zugehörigen Winkeln, lässt Krystalle einer Substanz einen ihnen eigenthümlichen Habitus besitzen, welcher auch Krystallen verschiedener Substanzen gemeinsam sein kann; davon, wie die Krystalle des wasserhaltigen Cadmiumsulfates  $3(\text{CdSO}_4) + 8\text{H}_2\text{O}$  aussehen, kann der Chemiker dem Mineralogen eine Vorstellung vermitteln durch die Angabe, der Habitus derselben erinnere stark an den der Krystalle des in der Richtung der Klinodiagonale verlängert ausgebildeten Orthoklases. Aber auch, wenn Verbindungen in Systemen krystallisiren, innerhalb deren die Krystallgestalten deutlicher individualisirt sind als innerhalb des regulären, findet sich bekanntlich keineswegs bei solchen Verbindungen, welchen in dieser Weise als ähnliche oder übereinstimmende charakterisirte Krystallgestalt zukommt, Analogie der atomistischen Zusammensetzung.

Dass Gleichheit der Krystallgestalt im regulären System Analogie der atomistischen Zusammensetzung nicht anzeigt, ist schon durch die vorhin angeführten Beispiele in Erinnerung gebracht, und gleich hier mag erwähnt werden, dass da die Uebereinstimmung der Krystallgestalten selbst für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen seit lange noch nicht als wahren Isomorphismus erweisend betrachtet worden ist. Aber auch in den anderen Systemen können Verbindungen, die wir als nicht atomistisch analog zusammengesetzte ansehen müssen, sehr übereinstimmende Krystallform besitzen. Nahe übereinstimmende quadratische Pyramiden (mit Seitenkanten-Winkeln zwischen  $84^\circ$  und  $86^\circ$  und Endkanten-Winkeln zwischen  $123^\circ$  und  $122^\circ$  etwa) finden sich, grosse Aehnlichkeit der Krystallgestalten bedingend, am Rutil  $\text{TiO}_2$ , am Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$ , am Strontianhydrat  $\text{SrO} + 9\text{H}_2\text{O}$ , am sauren phosphorsauren Kali  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , am chloresauren Silber  $\text{AgClO}_3$  z. B. Nahe übereinstimmende hexagonale Pyramiden (mit Seitenkanten-Winkeln zwischen  $122^\circ$  und  $125^\circ$  und Endkanten-Winkeln von  $128^\circ$  etwa) finden sich an Zinkoxyd  $\text{ZnO}$ , an der Thonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , am Schwefelcadmium  $\text{CdS}$ , am Jodsilber  $\text{AgJ}$ , am Campher  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ; nahe übereinstimmende Rhomboëder (mit Endkanten-Winkeln zwischen  $85^\circ$  und  $88^\circ$  etwa) am Antimon, an der Thonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , an dem, Kali und Natron enthaltenden hexagonal krystallisirenden neutralen Sulfat  $\text{X}_2\text{SO}_4$ , am Aldehyd-Ammoniak

$C_2H_4O, NH_3$ . Im rhombischen System kommen Prismen mit nahezu  $120^\circ$  betragenden Kantenwinkeln bei atomistisch ganz verschieden zusammengesetzten Substanzen vor; es stimmen die Krystallformen des übermangansauren Baryts  $BaMn_2O_8$  und des schwefelsauren Natrons  $Na_2SO_4$  ganz überein. In dem monoklinen System zeigen eine eben so merkwürdige Uebereinstimmung ihrer Krystallgestalten Augit und Borax.

Das Vorhandensein des einen Attributs: übereinstimmender Krystallform, welches isomorph zu nennenden Verbindungen zukommen soll, ist also nicht ausreichend für die Erkenntniss, dass verschiedene Substanzen wirklich isomorph seien, und ob das andere Attribut: Analogie der atomistischen Zusammensetzung, gewissen gerade in Frage stehenden Verbindungen zukomme, ist etwas erst zu Erschliessendes; für diejenige Anwendung des Isomorphismus, um deren willen derselbe hier zu erörtern ist, ist zudem fraglich und wird von Verschiedenen verschieden beurtheilt, bis zu welchem Grad Analogie der atomistischen Zusammensetzung für verschiedene Verbindungen vorhanden sein müsse, um die letzteren als isomorphe betrachten zu lassen. Bei dieser Sachlage haben wir uns umzusehen, ob nicht ein ganz objectiv zu constatirendes Merkmal zu finden sei, das erkennen lasse, welche Verbindungen als isomorphe anzuerkennen seien.

Ein solches Merkmal ist dann gegeben, wenn man unter isomorphen Verbindungen solche versteht, deren Substanzen in der Art mit gleichem Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dass sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen mit gleichem Erfolge, zu der Bildung eines Krystalles beitragen können.

Dass zwei ihrem chemischen Bestande nach verschiedene Substanzen zu der Bildung Eines Krystalles befähigt sind, kann sich in zweierlei Art erweisen.

Die zwei Substanzen können, gleichzeitig an derselben Stelle in den krystallinischen Zustand übergehend, s. g. gemischte Krystalle bilden, in deren jedem beide Substanzen in innigster Mengung enthalten sind und — mindestens innerhalb gewisser Grenzen — nach stetig wechselnden Verhältnissen enthalten sein können. Solche s. g. isomorph gemischte Krystalle bilden bekanntlich, um wenige Beispiele zunächst aus dem Bereich im Laboratorium mit gewöhnlichen Mitteln darzustellender Präparate anzuführen, die verschiedenen Alaune, neutrales schwefelsaures und chromsaures Kali, überchlorsaures und übermangansaures Kali, Eisenvitriol und Kobaltvitriol, Kupfervitriol und Manganvitriol; in dem Mineralreich kommen solche isomorph gemischte Krystalle, wie Jeder weiss, sehr gewöhnlich vor, geben die aus den Carbonaten des Calciums, Magnesiums, Eisens, Mangans gemischten rhomboëdrischen allgemein bekannte Beispiele ab, die aus Chlorsilber und Bromsilber gemischten regulären seltener zur Anschauung kommende, und namentlich da zeigt sich, dass auch unzerlegbare Substan-

zen: Gold und Silber isomorph gemischte, gleichfalls reguläre Krystalle bilden können. Was die Entstehung derartiger Krystalle aus Lösungen betrifft, so ist selbstverständlich sie nur dann möglich, wenn die verschiedenen Substanzen in der nämlichen Flüssigkeit löslich und ausserdem unter obwaltenden Umständen nicht so ungleich löslich sind, dass von der schwerer löslichen Substanz bereits so gut wie Alles auskrystallirt ist, bevor die leichter lösliche auszukrystallisiren beginnt.

Es kann aus der einen Substanz bereits ein Krystall entstanden sein und dieser in einer im Auskrystallisirenlassen begriffenen Lösung der anderen Substanz sich vergrössern, so wie oder ähnlich wie in einer in demselben Act begriffenen Lösung der ersteren Substanz; auf diese Art bilden sich s. g. isomorph überwachsene Krystalle. Die Form des aus der einen Substanz vorerst gebildeten Krystalls kann bei dem Ankrystallisiren der anderen Substanz ungeändert bleiben; sie kann, wenn die Krystallisationsumstände für die letztere Substanz die Annahme einer anderen aber auf die erstere Form kristallographisch beziehbaren Form bedingen, abgeändert werden, indem sich Krystallmoleküle oder wahrnehmbare Krystalle der überwachsenden Substanz orientirt auf dem aus der anderen Substanz bestehenden Krystall absetzen <sup>1)</sup>. Dafür, dass ein aus einer Substanz *A* gebildeter

<sup>1)</sup> Das oben Gesagte ist an wenigen Beispielen zu verdeutlichen. Zu dem Leichtesten gehört, ein Chromalaun-Oktaëder mit gewöhnlichem Alaun überwachsen zu lassen; in einer etwas sauren — Gelöstes langsam auskrystallisiren lassenden — Alaunlösung vergrössert sich das Chromalaun-Oktaëder ohne Formänderung durch Anwachsen von farblosem Alaun. Ein so dargestellter überwachsener Krystall vergrössert sich in einer mit Kali versetzten Alaunlösung in der Art, dass mehr und mehr die Würfflächen sich ausbilden, und es lässt sich in dieser Weise ein Würfel von gewöhnlichem Alaun erzielen, welcher deutlich (wenn auch nicht ganz scharf, weil grössere Würfel von Alaun nicht wohl ganz durchsichtig zu erhalten sind) das eingeschlossene Chromalaun-Oktaëder erkennen lässt. Ein Würfel von gewöhnlichem Alaun vergrössert sich in einer rein wässerigen oder mit etwas Schwefelsäure versetzten Alaunlösung unter Ausbildung und stetiger Vergrösserung der Oktaëderflächen, bis schliesslich ein reines Oktaëder resultirt. Für den Chromalaun lassen sich nicht die Umstände herstellen, unter welchen er in Würfeln oder auch nur mit vorherrschenden Würfflächen krystallisire. In einer — immer: in langsamer Ausscheidung von gelöster Substanz begriffenen — Lösung von Chromalaun überwächst ein Würfel von gewöhnlichem Alaun mit Chromalaun, welcher sich zu nächst in kleinen Oktaëdern (Fig. 1) anlagert, die alle durch den Alaunwürfel

Fig. 1.



Fig. 2.

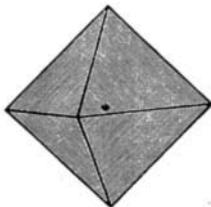


Fig. 3.



orientirt, mithin alle untereinander parallel gestellt sind, so dass sie wachsend ein Oktaëder sich ausbilden lassen können. Dass ein in dieser Art hergestelltes Chromalaun-Oktaëder (Fig. 2) einen Würfel von gewöhnlichem Alaun eingeschlossen ent-

Krystall durch eine andere Substanz *B* isomorph überwachsen werde, ist selbstverständlich nicht Bedingung, dass die Löslichkeiten beider Substanzen in der anzuwendenden Flüssigkeit nicht allzu ungleich seien; *A* kann unlöslich, nur *B* löslich sein, aber es können auch *A* sowohl wie *B* löslich sein.

Ueber solche Ueberwachungen soll hier etwas eingehender gesprochen werden. Sie sind, obwohl auch schon lange bekannt und Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, doch im Ganzen entschieden weniger berücksichtigt worden, als die von der Natur so vielfach gebotenen, im Laboratorium sich oft gleichsam wie von selbst ergebenden Bildungen gemischter Krystalle.

Einen Krystall einer Substanz *A* durch eine isomorphe Substanz *B* überwachsen zu lassen, gelingt im Allgemeinen leicht, wenn *A* in der als Lösungsmittel für *B* dienenden Flüssigkeit auch löslich und vollständige Benetzung des Krystalls von *A* durch die Lösung von *B* dadurch gesichert ist. Es gelingt leichter, wenn die Substanz *A*, deren Krystalle durch die andere Substanz *B* überwachsen werden sollen, die schwerer lösliche ist; ist jedoch der Unterschied der Löslichkeiten zweier isomorpher Substanzen *A* und *B* nicht sehr gross, so lassen sich doch oft Ueberwachungen von *A* durch *B* sowohl als auch von *B* durch *A* bei Anwendung des zu empfehlenden Kunstgriffs erhalten, dass die Krystalle der einen Substanz in die, nach Sättigung bei wenig erhöhter Temperatur bei langsamem Erkalten in Ausscheidung der anderen Substanz begriffene Lösung der letzteren gelegt oder gehängt werden, wo bald jene Krystalle durch eine sie vor Lösung schützende Schichte der anderen Substanz umhüllt werden. Wenn die zu überwachsene Substanz in der als Lösungsmittel der anderen Substanz dienenden Flüssigkeit nicht löslich ist, so kann es schwierig sein, die genügende Benetzung der aus der ersteren Substanz bestehenden Krystalle durch die Lösung der anderen Substanz zu bewerkstelligen; ich werde an einem speciellen Beispiel darauf zurückkommen. — Ist die eine der beiden Substanzen gefärbt, die andere farblos, so empfiehlt es sich natürlich dafür, dass die Ueberwachsung ersichtlich sei, die gefärbte Substanz von der farblosen überwachsen zu lassen. Ist die farblose Substanz das Innere, die gefärbte das Aeussere des ganzen Krystalles, so lässt sich jedoch auch die Ueberwachsung meistens

hält, sieht man dem ersteren nicht an; durchschneidet man es mittelst einer Laubsäge in der Richtung einer Würfelfläche, schleift die Schnittfläche auf einer matten Glasplatte eben, legt den Krystall, die Schnittfläche auf ein ganz schwach befettetes matt geschliffenes Glasplättchen gedrückt, in Chromalaunlösung, damit die Ränder an der Schnittfläche wieder scharf und die bei den vorgenommenen Manipulationen etwa zu Schaden gekommenen Flächen restaurirt werden, so wird (Fig. 3) ersichtlich, was der Krystall innen enthält. Die Herstellung gerade dieser Präparate ist auch insofern eine dankbare, als dieselben dauerhaft sind; vor bald 40 Jahren von mir hergestellte sehen noch aus wie neu.

leicht in der Art zur deutlichen Erscheinung bringen, dass man den Krystall in passender Richtung durchsägt oder abschleift, so dass der Kern und die Hülle in ihrer ungleichen Färbung zur Anschauung kommen. Ein ähnliches Resultat lässt sich auch in der Weise erreichen, dass man die farblose Substanz an einer Fläche des Krystalls durch Andrücken an ein etwas befettetes Glas- oder Glimmerplättchen vor dem Anlagern der gefärbten Substanz schützt.

Mit der Darstellung solcher isomorph überwachsender Krystalle habe ich mich schon vor längerer Zeit nebenbei beschäftigt, und in den letzten Jahren habe ich auch mich wiederholt damit abgegeben. Ich will hier einige vorzugsweise gut gelingende und Das, um was es sich handelt, zeigende Präparate namhaft machen, welche für verschiedene Krystallsysteme Beispiele abgeben <sup>1)</sup>. Für das reguläre System lassen sich farbloser oder weisslicher gewöhnlicher Alaun und dunkel-violettrother Chromalaun in mehrerlei, schon S. 901 (in der Anmerkung) besprochenen Weisen in Ueberwachungen bringen. In dem quadratischen System krystallisirt farbloses selensaures Zink  $\text{ZnSeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  hübsch über dunkelgrünes schwefelsaures Nickel  $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , in dem rhombischen farbloser Zinkvitriol  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  über grünen magnesiahaltigen Nickelvitriol  $\left. \begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Mg} \end{matrix} \right\} \text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  <sup>2)</sup>. In dem monoklinen System erhält man, wie auch schon früher beobachtet war, leicht Ueberwachungen der schwefelsauren Doppelsalze von Metallen aus der s. g. Magnesium-Gruppe  $\text{MeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ : von farblosem Zink- oder Magnesiumkaliumsulfat z. B. über rothes Kobalt- oder bläulichgrünes Nickel- oder blaues Kupferkaliumsulfat, und auch entsprechende Präparate, welche mehr als zwei und selbst die fünf genannten Doppelsalze in einer oder einer anderen Combination über einander gelagert haben (Abschleifen in der Richtung der basischen Endfläche lässt die verschieden gefärbten Schichten neben einander deutlich sichtbar sein). Im triklinen System endlich sind die Ueberwachungen von fast farblosem (schwach amethystfarbenem) Manganvitriol  $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  über blauen Kupfervitriol  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  oder das analog zusammengesetzte selensaure Kupfer, namentlich wenn frisch (der Manganvitriol unterliegt doch leichter der Verwitterung), lieblich anzuschauen <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Präparate waren für den Vortrag zur Ansicht aufgestellt.

<sup>2)</sup> Die für diese Ueberwachung verwendeten, aus rhombischem Nickelvitriol und etwas Bittersalz isomorph gemischten Krystalle sind allerdings merklich heller grün als der reine Nickelvitriol, erleiden aber bei dem Aufbewahren nicht die Umwandlung, welcher der letztere (unter Ausgabe von 1 Mol. Wasser in das quadratische Salz übergehend) unterliegt.

<sup>3)</sup> Die Krystallformen, welche solche mit der Befähigung zum Uebereinanderwachsen begabte Substanzen wenn für sich allein krystallisirt besitzen, sind ähnliche, wenn auch — abgesehen von Krystallisationen innerhalb des regulären Sy-

Verstehen wir, dem S. 900 Vorgebrachten entsprechend, unter isomorphen Substanzen solche, welche ihr Ausgestattetsein mit gleichem Krystallbildungsvermögen durch die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle und zur Ueberwachsung in der angegebenen Art erweisen, so lassen sich hieran verschiedene Substanzen als isomorphe erkennen, ohne dass man über die Krystallform derselben bez.-w. die der von ihnen als gemischte oder überwachsene gebildeten Krystalle und ohne dass man über die Zusammensetzung dieser verschiedenen Substanzen Genaueres zu wissen braucht. Aber nach beiderlei Richtungen hin ergibt sich, wenn man Genaueres darüber weiss, Beachtenswerthes.

Solche Substanzen krystallisiren nämlich auch für sich, im reinen Zustand, in Formen, welche im Allgemeinen unter einander und mit denen der gemischten Krystalle übereinstimmende sind. Dass Dies für die S. 900 f. als Beispiele für die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle abgehend angeführten Substanzen zutrifft, ist bekannt: dass Gold und dass Silber, dass Bromsilber wie Chlorsilber, jedes für sich, oder jeder der verschiedenen Alaune eben so wie jede der Mischungen regulär krystallisirt, dass neutrales schwefelsaures Kali und chromsaures Kali eben so übereinstimmend rhombisch krystallisiren, u. s. w. Wo Dies nicht zutrifft: wo eine Substanz, die mit einer anderen gemischte Krystalle bilden kann, für sich in wesentlich anderer Form krystallisirt als die der gemischten Krystalle und die der für sich

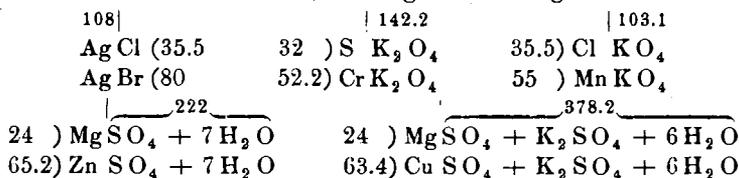
stems — nicht bezüglich der Neigungen zwischen den entsprechenden Flächen identische. Die Unterschiede in diesen Neigungen sind allerdings bei den meisten der oben namhaft gemachten Beispiele nicht erheblich, in Einem Falle jedoch: bei den monoklinen Doppelsulfaten  $\text{MeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , immerhin beachtenswerth. Sind auch für einzelne dieser Doppelsalze die von verschiedenen Forschern an Krystallen je derselben Verbindung erhaltenen Resultate nicht ganz übereinstimmend, so scheint doch Das aus den Messungen von Brooke, Teschemacher, Rammeisberg (vgl. des Letzteren Krystallographische Chemie S. 236 ff.), Murmann und Rotter (Wien. Akad. Ber. XXXVIII, 142 ff.) hervorzugehen, dass bei den oben genannten des Ueberwachsens untereinander fähigen Doppelsulfaten die Neigungen zwischen sich entsprechenden Flächen: speciell die Neigungen  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  und  $\infty \text{P} : \text{OP}$  wie auch die daraus abzuleitenden Neigungen der zu einander schief stehenden Axen bis zu etwa  $1^\circ$  wenn nicht um mehr unter sich verschieden sein können. Da muss bei dem Ueberwachsen einer solchen Verbindung über eine andere eine Art Accommodation der ersteren an die letztere oder eine Ausfüllung der nach den den einzelnen Substanzen für sich zukommenden Formen bei der Einkapselung der einen in die andere eigentlich leer bleibenden Räume stattfinden. In Beziehung darauf, wie in solchen Fällen die Aneinanderlagerung ähnlicher, nicht wirklich gleicher Formen statt hat, bleibt Genaueres noch festzustellen. Das jedoch lässt sich wohl sagen, dass bei Ueberwachsungen im quadratischen und im rhombischen System die entsprechenden Axen des umschliessenden und die des eingeschlossenen Krystalls in je derselben Richtung liegen und dass im monoklinen System der klinodiagonale Hauptschnitt des einen und der des anderen Krystalls Eine Richtung als gemeinsame haben werden. Auf die Art, wie im hexagonalen System die einen aus Einer Substanz bestehenden Krystallkern überwachsenden, aus einer anderen Substanz bestehenden Krystalle mit erheblich anderen Neigungswinkeln zu dem ersteren gestellt sind, wird da, wo das Ueberwachsen von Kalkspath durch salpetersaures Natron zu besprechen ist zurückgekommen werden.

krystallisirten anderen Substanz ist: da ist Dimorphismus der ersteren Substanz angezeigt. Wenn das, für sich rhombisch krystallisirende salpetersaure Silber mit salpetersaurem Natron rhomboëdrische, in der Form mit der des reinen salpetersauren Natrons übereinstimmende, innerhalb ziemlich weiter Grenzen nach stetig veränderlichem Verhältniss gemischte Krystalle bilden kann, so zeigt Dies für das salpetersaure Silber Dimorphismus an, und letzterer ist hierdurch für dieses Salz erwiesen, auch wenn die Umstände noch nicht erkannt sind, unter welchen dasselbe für sich rhomboëdrisch krystallisirt. Für jede von zwei unter sich der Bildung gemischter Krystalle fähigen Substanzen kann in dieser Weise, dass sie dimorph ist, erkennbar sein; dass, immer auf 1 Atomgewicht Schwefel 7 Moleculargewichte Wasser enthaltende, aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurer Magnesia gemischte Krystalle rhombische Form wie das Bittersalz für sich besitzen, wenn in ihnen auf 1 Atomgewicht Eisen mindestens 4 Atomgewichte Magnesium enthalten sind, und monokline wie der Eisenvitriol für sich, wenn in ihnen auf 1 Atomgewicht Eisen höchstens 2-3 Atomgewichte Magnesium enthalten sind, zeigt sowohl für die mit Wasser nach dem obigen Verhältniss vereinigte schwefelsaure Magnesia an, dass sie ausser rhombisch auch monoklin krystallisiren kann, als auch (und wohl bestimmter als das für den s. g. Tauriscit Angegebene) für das nach dem gleichen Verhältniss mit Wasser vereinigte schwefelsaure Eisenoxydul, dass es ausser monoklin auch rhombisch krystallisiren kann. — Dass solche Substanzen wie die S. 901 ff. besprochenen, deren eine einen Krystall der anderen durch Ueberwachsen zu vergrössern vermag, auch für sich in übereinstimmenden Formen krystallisiren, könnte als selbstverständlich erscheinen. Die Uebereinstimmung der Formen ist in den S. 903 f. namhaft gemachten Beispielen und mindestens im Allgemeinen auch eine derartige, dass die eine und die andere Substanz, je für sich, in dem nämlichen System angehörigen Formen krystallisiren. Es ist später zu erörtern, ob auch eine für sich in einer gewissen Form Eines Systems krystallisirende Substanz einen Krystall überwachsen kann, der aus einer anderen Substanz bestehend eine ähnliche aber einem anderen System angehörige Form besitzt.

Betrachten wir die Zusammensetzung solcher Verbindungen, die sich nach der Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder des Ueberwachsens in der besprochenen Art als isomorph erweisen; zuerst solcher, welche drei oder mehr Elemente enthalten: zwei oder mehr gemeinsame und als s. g. sich isomorph vertretende Elemente in der einen Verbindung an der Stelle eines anderen in der anderen Verbindung. Hier zeigt sich Analogie der Zusammensetzung zunächst in so fern, als derartige Verbindungen wenigstens meistens<sup>1)</sup> die gemein-

<sup>1)</sup> Nicht allgemein, wie später (S. 907) zu erinnern ist.

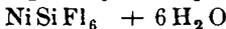
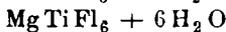
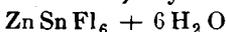
samen Elemente in dem nämlichen Gewichtsverhältniss, mithin auch in dem nämlichen atomistischen Verhältniss enthalten. Weiter aber auch, selbst für nur zwei Elemente enthaltende Verbindungen, dass auf gleiche Gewichte Gemeinsames in zwei isomorphen Verbindungen in den letzteren solche Quantitäten sich vertretender Elemente kommen, dass dieselben im Verhältniss der diesen Elementen nach den beiden vorher eingehend betrachteten Weisen, die Atomgewichts-Verhältnisse von Elementen zu bestimmen, beizulegenden Atomgewichte stehen:



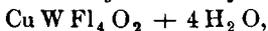
Wenn Dies allgemein gilt, dass die s. g. isomorphe Vertretung verschiedener Elemente im Verhältniss der den letzteren zukommenden Atomgewichte statthat, so giebt der Isomorphismus von Verbindungen einen Anhaltspunkt dafür ab, auf das Verhältniss der Atomgewichte der in denselben sich vertretenden Elemente zu schliessen: Atomgewichts-Verhältnisse, wie sie auf Grund der früher dargelegten Betrachtungen sich ergeben haben, zu controliren bez.-w. zu bestätigen, und für die Atomgewichte von Elementen, welche jetzt der Anwendung dieser früher dargelegten Betrachtungen noch nicht zugänglich sind, abzuleiten, als in welchen Verhältnissen zu den Atomgewichten solcher Elemente stehend sie anzunehmen seien, für die diese Gewichte, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, als durch die früheren Betrachtungen bereits festgestellt anzusehen sind.

Dafür, dass man Das thun könne, müsste das der Vergleichung der Zusammensetzungen zu Grunde zu legende Material durch Verbindungen gegeben sein, für welche das Zutreffen des S. 900 ff. besprochenen Merkmals ausweist, dass sie isomorphe in dem hier vorausgesetzten Sinn seien. Dies ist nun für verhältnissmässig nur wenige von den zahlreichen Gruppen erwiesen, deren jede man als isomorphe Verbindungen in sich schliessend gewöhnlich ansieht. Nicht das Primäre für unsere Betrachtung, welche Substanzen isomorphe zu nennen seien, nämlich nicht die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder sich so, wie an einer Anzahl von Beispielen erörtert wurde, zu überachsen, ist für die Glieder der meisten Gruppen direct nachgewiesen, sondern nach dieser Betrachtung Secundäres: dass den in je eine Gruppe als isomorphe zusammengestellten Verbindungen bei übereinstimmender bez.-w. ähnlicher Krystallform analoge atomistische Zusammensetzung zukommt. Es ist denkbar, dass auch solche Substanzen als isomorphe aufgefasst worden sind, für welche das hier in den Vordergrund gestellte Kriterium des Isomorphismus nicht zutrifft; wenn

Verbindungen von so verschiedener atomistischer Zusammensetzung, wie die S. 899 f. in Erinnerung gebrachten, übereinstimmende Krystallform besitzen können, deren Zukommen an diese Verbindungen wir nicht, als durch etwas Gemeinsames in der atomistischen Zusammensetzung bedingt ansehen können, so erscheint es immerhin als möglich, dass sich auch sehr ähnliche Krystallformen, nahe übereinstimmende Axenverhältnisse an zwei Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung zeigen können, ohne dass hier die Zusammensetzung mehr Grund für die Uebereinstimmung der Krystallformen abgiebt als für die Gleichgestaltigkeit des Rutils und des sauren phosphorsauren Kali's oder für die des Schwefelcadmiums und des Camphers, oder für die Gleichgestaltigkeit anderer S. 899 f. aufgezählter Verbindungen, welche man wegen des Mangels analoger atomistischer Zusammensetzung mit Recht nicht als isomorphe ansieht. Wenn indessen Verbindungen von atomistisch analoger Zusammensetzung eine charakteristische Krystallgestalt — eine charakteristische in dem vorher (S. 898 f.) erläuterten Sinn, also nicht eine der nicht individualisirenden Formen des regulären Systems sondern eine durch die nämlichen an ihr sich zeigenden einfachen Formen eines und desselben anderen Systems, annähernd gleiche entsprechende Winkel an diesen Formen, übereinstimmenden Habitus gut charakterisirte Krystallgestalt — gemeinsam haben, ist doch ein erhebliches Indicium dafür vorhanden, dass sie auch in der hier festzuhaltenden strengeren Bedeutung des Wortes isomorphe sein mögen. Isomorphismus kann dadurch angezeigt sein für Verbindungen, in welchen mehr als je nur Ein Element ein anderes isomorph vertritt (Das kann auch bei Verbindungen vorkommen, für welche die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle nachgewiesen ist: bei Vitriolen z. B., deren einer ein Metall an der Stelle eines anderen und ausserdem auch Selen an der Stelle von Schwefel in dem anderen Vitriol enthält): für Verbindungen, wie z. B. die übereinstimmend hexagonal (in rhomboëdrischen Combinationen) krystallisirenden



oder die übereinstimmend in monoklinen Combinationen krystallisirenden



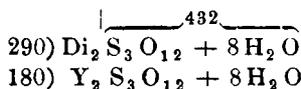
welche letztere auch ersehen lassen, dass in einer Verbindung ein Theil eines auch in einer anderen Verbindung enthaltenen Elementes *A* (hier des Fluors) durch ein anderes Element *B* (Sauerstoff) isomorph ersetzt sein kann, so dass in einem solchen Fall (abweichend von dem S. 905 f. als meistens statthabend Ausgesprochenen) das Gewichtsverhältniss des

einen gemeinsamen Bestandtheils  $A$  (des Fluors) zu einem anderen (hier Kupfer) in isomorphen Verbindungen nicht das nämliche ist. Aber immer wird, wo es zweifelhaft sein kann, ob zwei Verbindungen in der Beziehung des wahren Isomorphismus zu einander stehen, die Entscheidung gegeben werden durch Feststellung, ob die beiden Verbindungen isomorph gemischte Krystalle zu bilden fähig sind bez.-w. ob die eine einen Krystall der anderen isomorph zu überwachsen vermag.

Für viele Elemente werden die Atomgewichts-Verhältnisse, so wie dieselben aus den Moleculargewichten von Substanzen, welche die betreffenden Elemente enthalten, und den Beträgen an diesen Elementen in jenen Moleculargewichten, oder auf Grund der Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen starrer Substanzen und den Atomgewichten oder der atomistischen Zusammensetzung abgeleitet sind, dadurch bestätigt, dass die betreffenden Elemente gerade nach diesen Gewichtsverhältnissen sich isomorph vertreten. Es ist erkannt, dass, wenn gleich oft, doch keineswegs immer verschiedene Elemente sich im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte isomorph vertreten, oder dass keineswegs immer nur Elemente, deren Atomgewichten der nämliche Bindungswerth zukommt, (Cl und Br, oder S und Se z. B.) in dieser Art mit gleichem Erfolg für die resultirende Krystallgestalt in dem Aufbau von Krystallmoleculen sich ersetzen können, sondern auch — Atom für Atom — Elemente, deren Atomgewichten ungleiche Bindungswerthe beizulegen sind; die paar in dem Vorhergehenden (S. 900 z. B.) und im Nächstvorstehenden in Erinnerung gebrachten Fälle von Isomorphismus lassen das schon für einzelne Paare der isomorphen Vertretung fähiger Elemente (Cl und Mn, oder Fl und O z. B.) ersehen. Atom für Atom ersetzen sich in einer übergrossen Zahl von Fällen Elemente, welche, eins in einer Verbindung an der Stelle des anderen in einer anderen Verbindung, in Verbindungen enthalten sind, die als isomorphe nachgewiesen oder nach dem jetzt über sie Vorliegenden doch als isomorphe zu vermuthen sind. Nur eine scheinbare Ausnahme hiervon macht, dass in einzelnen Fällen an der Stelle Eines elementaren Atoms in einer Verbindung mehrere elementare Atome in einer mit der ersteren isomorphen Verbindung stehen:  $\text{NH}_4$  an der Stelle von K, um an ein bekanntestes aber auch an das besterkannte Beispiel zu erinnern; wiederum ist es doch je Ein Atom von etwas sich elementaren Substanzen in chemischer Beziehung ganz analog verhaltendem Zusammengesetztem, was Ein Atom chemisch Einfaches isomorph vertritt: das zerlegbare Metall Ammonium das unzerlegbare Kalium.

Die Ableitung des Verhältnisses der Atomgewichte für zwei Elemente darauf hin, dass die letzteren als sich vertretende isomorphe Verbindungen bilden, setzt voraus, dass die Vertretung stets im Verhältniss der Atomgewichte statthabe. Ist diese Voraussetzung zutreffend,

so lässt sich z. B. das, in anderer Weise noch nicht zu fixirende Atomgewicht des Yttriums in Beziehung auf das, der specifischen Wärme des Metalls gemäss zu 145 etwa (für  $H = 1$ ) festgestellte des Didyms ableiten. Die übereinstimmende charakteristische monokline Krystallgestalt lässt als mit dem Didymsulfat  $Di_2O_3, 3SO_3 + 8H_2O$  oder  $Di_2S_3O_{12} + 8H_2O$  isomorph das Yttriumsulfat erscheinen, in welchem die gemeinsamen Elemente Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff in dem nämlichen Verhältniss enthalten sind wie in jenem wasserhaltigen Didymsulfat; auf 432 Gew.-Th. gemeinsame Bestandtheile in dem ersten der beiden Sulfate

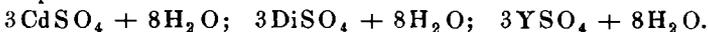


kommende, 2 At.-Gew. Didym ausdrückende 290 Gew.-Th. dieses Metalls sind in dem zweiten durch etwa 180 Gew.-Th. Yttrium ersetzt, die ihrerseits (wie in der vorstehenden Formel schon angegeben ist) auch 2 At.-Gew. des letzteren Metalls ausdrücken müssen,  $Y = 90$  etwa ergebend.

Die Voraussetzung, auf welcher die Ableitung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten zweier Elemente auf Grund des Isomorphismus von Verbindungen derselben beruht, wird aber nicht durchweg anerkannt, d. h. es werden Verbindungen als isomorphe betrachtet, in welchen auf die gleiche Menge gemeinsamer Bestandtheile solche Quantitäten der sich vertretenden Elemente kommen, die nicht im Verhältniss der Atomgewichte der letzteren stehen. Dass Das ganz naturgemäss so statthaben könne, dass sogar es das allgemein Gültige sei und nur einem speciellen Falle desselben jene Voraussetzung entspreche, ist mit Bestimmtheit behauptet worden. Bezüglich der Lehre vom s. g. polymeren Isomorphismus, so wie diese vor dreissig und etwas mehr Jahren vorgebracht war, ist allerdings die Wissenschaft nachher zur Tagesordnung übergegangen. Aber die Ansicht, dass isomorphe Vertretung zweier Elemente nicht nothwendig im Verhältniss der Atomgewichte der letzteren statthaben müsse, hat noch und zwar beachtenswerthe Vertreter, deren Autorität auch Solches, was dieser Ansicht gemäss ist, in den jetzigen Zustand unseres Wissens repräsentirende Lehrbücher eingehen liess. Um was es sich hier handelt mag das gleich zu besprechende Beispiel darthun, und für es mag auch erörtert werden, ob die durch es erläuterte Ansicht — natürlich zunächst in diesem einen Fall — als eine begründete zu beurtheilen sei.

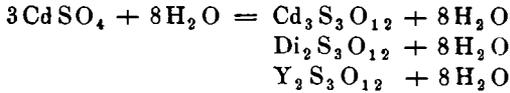
Frühe in den 1840er Jahren bestimmte ich die Krystallform des schwefelsauren Cadmiums, welches damals als nach der Aequivalent-Formel  $CdO, SO_3 + 4HO$  zusammengesetzt und in geraden rechtwinkligen Säulen, die denen des Zinkvitriols ähnlich seien, krystallisirend galt. Ich fand für es monokline Krystallgestalt; die von mir

als approximative gegebenen Winkel und Axenverhältnisse bestimmte Rammelsberg etwa 10 Jahre später an Krystallen, welche sich besser zu Messungen eigneten, etwas genauer. Als die Zusammensetzung dieser Krystalle richtiger ausdrückend gab C. v. Hauer 1855 die Formel  $3(\text{CdO}, \text{SO}_3) + 8\text{H}_2\text{O}$ . Die Richtigkeit dieser Formel fand Bestätigung darin, wie sie am Besten dem auch von Anderen gefundenen Wassergehalt des Salzes entsprach, und als sie bestätigend wurde auch betrachtet, dass das damals als ungewöhnlich erscheinende Zusammensetzungs-Verhältniss sich noch für andere wasserhaltige Sulfate ergeben hatte, speciell für das monoklin krystallisirte Didymsulfat, für welches durch Marignac 1853 die (vorher auch anders angenommene) Zusammensetzung zu  $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{HO}$  festgestellt worden war unter Annahme, dass Di dem Aequivalentgewicht des Didyms entsprechend = 48 etwa zu setzen sei. 1861 machte Rammelsberg darauf aufmerksam, dass die Krystallgestalt des Cadmiumsulfats von der angegebenen Zusammensetzung und die der analog zusammengesetzten Sulfate des Didyms und des Yttriums in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass die Isomorphie der beiden letzteren Salze mit dem ersteren keinem Zweifel unterliege. Die atomistische Zusammensetzung der drei Sulfate erschien auch dann noch als eine analoge, als zunächst für das Cadmium nach der specifischen Wärme desselben unter Anwendung des Dulong-Petit'schen Theorems das Atomgewicht doppelt so gross als das Aequivalentgewicht gesetzt wurde; das des Didyms und das des Yttriums wurden auch verdoppelt, ersteres auf etwas über 96 ungefähr, und (da auch die Atomgewichte des Schwefels und des Sauerstoffs denen des Wasserstoffs gegenüber jetzt doppelt so gross zu setzen waren, als man es früher den Aequivalentgewichten dieser Elemente entsprechend gethan hatte) für die drei als isomorph betrachteten Salze hatte man die Formeln:



Später aber, 1876, lehrte Hillebrand die specifische Wärme des metallischen Didyms kennen, und dieser entspricht, damit das Dulong-Petit'sche Theorem zutrefte, ein  $\frac{2}{3}$  mal so grosses Atomgewicht, als für dieses Element zunächst vorher angenommen worden war:  $\text{Di} = 145$  etwa. Jetzt hatte das Sulfat dieses Metalls nicht mehr analoge atomistische Zusammensetzung wie das des Cadmiums; man änderte entsprechend wie das Atomgewicht des Didyms auch das des Yttriums auf Grund des Isomorphismus der Sulfate beider Metalle (vgl. S. 909) ab, aber das Atomgewicht des Cadmiums konnte man nicht so abändern, dass für sein Sulfat analoge atomistische Zusammensetzung mit der des Didym- und des Yttriumsulfats wiederhergestellt werde. Dass alle drei Verbindungen isomorph seien, wird indessen noch (z. B. in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie II. Bd., 1. Abth., S. 551 u. 569, 1878) angegeben, und Rammelsberg hat sich (Berichte der

Deutschen chemischen Gesellschaft IX. Jahrgang, 1876, S. 1582) ausdrücklich dahin ausgesprochen, die früher von ihm bewiesene Isomorphie dieser Salze, jetzt



lasse ersehen, dass hier 3 Atomgewichte Cadmium 2 Atomgewichte Didym oder Yttrium isomorph vertreten.

Nicht etwa deshalb, weil gerade diese Verbindungen an sich besonders wichtig wären, erörtere ich für sie eingehender, was sie betrifft, sondern deshalb, weil sie für die Frage, inwiefern der Isomorphismus einen Anhaltspunkt für Atomgewichts-Bestimmungen gewähre, erheblichst in Betracht kommen. Wäre auch nur in Einem Falle Das ausser Zweifel stehend, dass, so wie es für diese Verbindungen behauptet ist, zwei Elemente sich in wirklich isomorphen Verbindungen nach einem anderen Verhältniss als dem ihrer Atomgewichte vertreten, so könnte der Isomorphismus jenen Anhaltspunkt nicht abgeben; auch bei Zugeständniss, dass meistens die isomorphe Vertretung verschiedener Elemente nach diesem Verhältniss statthabe, könnte man doch gerade dann, wenn jedes andere Hilfsmittel für die Ableitung des einem Element beizulegenden Atomgewichts mangelt, darüber in Zweifel sein, ob man es nicht auch hier mit einer Ausnahme von dem meistens Statthabenden zu thun habe. Bei dieser Sachlage ist doch genauer zuzusehen, ob das Cadmiumsalz mit dem als isomorph angesehenen Didym- oder Yttriumsalz wirklich isomorph sei.

Die drei Salze zeigen zunächst das Uebereinstimmende in der Krystallgestalt, dass dieselbe dem monoklinen System angehört. In diesem System ist von der Natur nur die Richtung der Symmetrieebene oder des klinodiagonalen Hauptschnitts als bestimmte gegeben, und nur Eine Axe: die auf diese Ebene rechtwinklig stehende oder die orthodiagonale. Im Uebrigen ist Alles: welche vier unter sich gleichartige Flächen man als Prismen- oder als Klinodomen- oder als Hemipyramidenflächen, welche zwei unter sich gleichartige Flächen (mit Ausnahme der der Symmetrieebene parallelen klinodiagonalen Endflächen) man als basische oder als orthodiagonale Endflächen oder als Hemiorthodomenflächen deuten wolle, in welchen Richtungen sich erstreckend und unter welchem Winkel in einander geneigt man die als Klinodiagonale und die als Hauptaxe bezeichneten Axen annehmen wolle, ganz willkürlich bez.-w. nur conventionell. Wie mannigfaltig die nämlichen Krystalle der nämlichen monoklin krystallisirenden Substanz in Betreff der Auffassung der an ihnen sich zeigenden Flächen, in Betreff des Axensystems, auf welches die Flächen passlich zu beziehen seien, gedeutet werden können, dafür liegen ja in den Arbeiten Derer, die sich mit den Krystallformen künstlich dargestellter Prä-

parate und namentlich den von Mineralien beschäftigt haben, zahlreichste Beispiele vor; ich erinnere nur an die verschiedenen Stellungen, welche von Mohs an bis zu Schrauf für die Betrachtung der Epidotkrystalle benutzt bez.-w. in Vorschlag gebracht worden sind. Dabei giebt es allerdings monoklin krystallisirende unter sich in gewisser Verknüpfung stehende Substanzen, deren Gestalten wenigstens meistens so übereinstimmend sind, dass man nicht in Versuchung gerathen kann, den Krystallen einer Substanz eine andere Deutung unter Annahme anderer Axenverhältnisse zu geben, als den Krystallen einer zweiten oder denen einer dritten Substanz; so ist es z. B. für die aus den Sulfaten der s. g. Magnesiumgruppe zugehörigen Metalle und denen von Kalium, Ammonium, Cäsium, Rubidium oder Thallium bestehenden isomorphen Doppelsalze. Aber auch wo Das nicht so ist, kann es nur bei grosser Verschiedenheit der monoklinen Gestalten von zwei Substanzen, des ganzen Habitus derselben schwer sein, sie unter Beziehung der an ihnen vorkommenden Flächen auf ähnliche Axenverhältnisse zu deuten. Das ist aber für die hier in Rede stehenden Sulfate des Didyms und des Yttriums einerseits, für das Sulfat des Cadmiums andererseits der Fall. Zeigt man Einem, der in der Erkennung der Physiognomien von Krystallgestalten nicht ungeübt ist, die Gestalt des Didymsulfats, so wird er, was sie charakterisirt, an der des Yttriumsulfats wiederfinden; sieht er sich dann unter den Gestalten anderer hier in Betracht kommender Salze um, so wird er auch die Seleniate der beiden Metalle als mit den Sulfaten gleichgestaltig erkennen; aber zeigt man ihm das Cadmiumsulfat mit Befragen, ob nicht auch es mit dem Didymsulfat gleichgestaltig sei, so kann er wohl wie bei Freiligrath der Beduinen-Scheikh, der auf einem unter Louis Philippe geprägten Goldstück den Kopf Napoleon's I. zu sehen erwartete, sprechen: „Das ist ja nicht sein Mund, das ist nicht seine Stirne“ u. s. w.; und in der That, diese beiden Sulfate sind nicht gleichgestaltig und insofern nicht isomorph zu nennen. Dass der für sie, auf Grund gewisser Beziehungen in den für sie angenommenen Axenverhältnissen<sup>1)</sup>, behauptete Isomorphismus nicht als obwaltend anzuerkennen ist, geht sehr einfach daraus hervor, dass sie nicht fähig sind, isomorph gemischte Krystalle zu

1) Der Deutung der Krystalle eines jeden von den hier in Betracht kommenden Sulfaten kann man selbstverständlich verschiedenerlei Axenverhältnisse unterlegen. Dasjenige, auf welches ich seiner Zeit die Krystalle des Cadmiumsulfats bezog, erschien mir zu einfacher Deutung derselben sich am Besten eignend; Rammelsberg hat sich der Benutzung dieses Axenverhältnisses später angeschlossen. Der letztgenannte Forscher nahm zur Deutung der von ihm zuerst bestimmten Krystalle des Yttriumsulfats (mit seinen Messungen stimmen die später von Topsoë ausgeführten in einer für diese Betrachtung Nichts ändernden Weise überein) und der von Marniac vorher gemessenen Krystalle des Didymsulfats die ihm als die geeignetsten erscheinenden Axenverhältnisse an. Er verglich (Poggendorff's Annalen

bilden oder sich isomorph zu überwachsen. Bei wiederholten Versuchen schieden sich aus der gemischten Lösung beider Salze die farblosen Cadmiumsulfat- und die rosenrothen Didymsulfat-Krystalle gesondert aus; in einer in langsamer Ausscheidung des Gelösten begriffenen Lösung von Cadmiumsulfat überwuchs dieses nicht einen eingelegten Didymsulfat-Krystall, sondern das erstere Salz krystallisirte neben und auf dem letzteren Krystall wie neben und auf einem ganz indifferenten Körper.

Die hier zur Erörterung gekommene angebliche isomorphe Vertretung von 3 Atomgewichten eines Elements durch 2 eines andern hat also nicht statt. Ich kenne Nichts, was dafür spricht, dass in wirklich isomorphen Verbindungen — isomorphen in dem S. 900 erläuterten Sinn — die in sie eingehenden verschiedenen Elemente sich nach einem anderen Verhältniss als dem ihrer Atomgewichte ersetzen, und es ist wohl der Isomorphismus — in der hier demselben gegebenen Beschränkung — in der That als ein verlässiges Hilfsmittel zu betrachten und zu benutzen, die Verhältnisse zwischen den Atomgewichten von Elementen abzuleiten.

In dem vorbesprochenen Fall bestätigte das hier in Betracht gezogene Kriterium, ob verschiedene Substanzen wirklich isomorphe seien, die bisher angenommene Isomorphie gewisser Verbindungen nicht. Es mögen hier noch einige wenige Fälle erörtert werden, in welchen das nämliche Kriterium — und speciell die Befähigung einer Substanz, einen Krystall einer anderen durch Ueberwachsen desselben zu vergrößern — für gewisse Verbindungen ausweist, dass sie wirklich isomorphe sind.

Es ist schon lange bekannt, dass die Chlorkalium-Verbindungen des Platinchlorids und des Zinnchlorids,  $\text{PtK}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{SnK}_2\text{Cl}_6$ , übereinstimmend in Oktaëdern krystallisiren. Dass diese Krystallform dem regulären System angehört, lässt, wie schon früher bemerkt (vgl. S. 899), für die genannten Verbindungen noch fraglich, ob sie als isomorphe zu betrachten seien. Wären nur diese Verbindungen des Platins und des Zinns als atomistisch analog zusammengesetzte und gleichgestaltige bekannt, so wäre die Frage, ob Platin und Zinn sich isomorph vertreten können, unentschieden (davon, was für die behandelnde

CXV, 584) die hiernach sich ergebenden Verhältnisse zwischen der Klinodiagonale  $a$ , der Orthodiagonale  $b$ , und der s. g. Hauptaxe  $c$  und die Winkel  $L$ , unter welchen die beiden sich schief kreuzenden Axen zu einander geneigt sind:

Cadmiumsalz:  $a : b : c = 0.7992 : 1 : 0.6900$ ;  $L = 62^\circ 2'$

Didymsalz:  $a : b : c = 2.9686 : 1 : 2.0065$ ;  $L = 61^\circ 52'$

Yttriumsalz:  $a : b : c = 3.1041 : 1 : 2.0346$ ;  $L = 61^\circ 48'$ .

„Mithin verhalten sich die Axen  $a$  beim Cadmiumsalz und den beiden andern  $= 1 : 4$ , die Axen  $c = 1 : 3$ , und die Isomorphie dieser Salze unterliegt keinem Zweifel.“

Entscheidung der Frage Grund abgiebt: dass in neuerer Zeit für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen des Platins und des Zinns, welche in anderen Systemen als dem regulären krystallisieren, gleichfalls Gleichgestaltigkeit erkannt ist, namentlich für die im hexagonalen System krystallisirenden Verbindungen  $RMeCl_6 + 6H_2O$ , wo  $R = Pt$  o.  $Sn$ ,  $Me = Mg, Mn, Ni$  o. a., wollen wir hier absehen). Bei der grossen Ungleichheit der Löslichkeit der einen und der anderen Verbindung (wenigstens in reinem Wasser) wäre auch nicht zu erwarten, dass jene beiden Metalle als sich isomorph vertretende an der Befähigung der Kaliumdoppelchloride zur Bildung gemischter Krystalle sich erweisen würden. Diese Verbindungen sind aber als wirklich isomorphe daran zu erkennen, wie ein Krystall der einen in einer Lösung der anderen Verbindung fortwächst. Die gelben Oktaeder des Kaliumplatinchlorids wie auch die rothschwarzen des entsprechend zusammengesetzten Kaliumiridiumchlorids vergrössern sich in einer bei etwas höherer Temperatur gesättigten und langsam erkaltenden Lösung von Kaliumzinnchlorid ganz regelmässig; der gefärbte Krystallkern eines der beiden ersteren Doppelsalze ist durch die weisse Ueberwachung mit dem letztgenannten Doppelsalz hindurch an diesen anprechenden Präparaten deutlich erkennbar.

Diese Ueberwachung zu erhalten ist leicht, da der als Kern dienende Krystall der einen Verbindung in der Lösung der anderen doch etwas löslich und dadurch vollständige Benetzung jenes Kerns durch diese Lösung gesichert ist. Schwieriger kann es sein, eine solche Ueberwachung vor sich gehen zu lassen, wenn der als Kern dienende Krystall der einen Verbindung in der Lösung der anderen unlöslich ist. Daran war schon vorhin (S. 902) zu erinnern, aber diese Wahrnehmung ist keineswegs neu; schon vor fast 20 Jahren hat sich Frankenheim<sup>1)</sup> darüber ausgesprochen, dass der allen chemischen Reactionen sich entziehende Ueberzug, mit welchem sich die Körper in der Atmosphäre bedecken, hinreichend sei, deren Einfluss auf die Krystallbildung zu hemmen. Dieser Umstand macht sich namentlich bemerkbar, wenn man die wiederholt selbstständig entdeckte<sup>2)</sup>, für

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen CXI, 1 u. 36 (1860, in seiner noch mehrfach anzuführenden Abhandlung: Ueber das Entstehen und Wachsen der Krystalle nach mikroskopischen Beobachtungen), unter Bezugnahme auf daselbst XXXVII, 518 (1836) bereits Mitgetheiltes.

<sup>2)</sup> Lothar Meyer beschrieb 1871 (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. IV. Jahrg., S. 53) das Fortwachsen eines Kalkspath-Spaltungsrhomböders in einer Lösung von salpetersaurem Natron durch Anlagern des letzteren mit Parallelismus aller Flächen und Kanten, und hob hervor, von welcher Bedeutung ein solches Verhalten für die Entscheidung der Frage ist, ob die Gleichheit der Krystallform einer löslichen und einer unlöslichen Verbindung auf wirklichem oder nur auf scheinbarem Isomorphismus beruhe. Erinnert wurde dann durch G. Rose (daselbst S. 104) daran, dass Sénarmont bereits 1854 den nämlichen Versuch angestellt und Mitscherlich denselben mit Anwendung eines Dolomit- an Stelle eines Kalkspath-

die Krystallochemie so interessante Ueberwachung von Kalkspath mit salpetersaurem Natron sich herstellen lassen will. Auf einem frisch gespaltenen oder einem durch Anbeizen mittelst verdünnter Salpetersäure frisch gereinigten Kalkspath-Spaltungsrhomboëder, welches sofort in eine in langsamer Ausscheidung des Gelösten begriffene Lösung von salpetersaurem Natron gelegt oder gehängt ist, einzelne Rhomboëder des letzteren Salzes in orientirter Stellung aufgewachsen zu erhalten, gelingt zwar oft, aber nach einer isomorphen Ueberwachung, so wie für eine solche die S. 903 genannten Beispiele auch gleichsam Muster abgeben, sahen die meisten in dieser Weise zu erhaltenden Präparate doch gerade nicht aus; und Spaltungsrhomboëder von Bitterspath, deren Winkel denen des Natriumnitrat-Rhomboëders näher kommen, ergaben nicht bessere Resultate, als solche von Kalkspath. Ueberwachungen, welche unzweifelhaft isomorphen ganz entsprechen, erhielt ich am Sichersten, wenn für die Kalkspath-Krystalle nach der Reinigung der Flächen derselben durch Anbeizen die Berührung mit der Luft ganz vermieden wurde. Bei öfters angestellten Versuchen überzogen sich Kalkspath-Spaltungsrhomboëder, die in der mit etwas Salpetersäure versetzten Natriumnitrat-Lösung selbst angeätzt waren oder (wenn diese Lösung sich in einem engen hohen Glase befand) in einer kleinen Menge auf die Salzlösung übergeschichteter Salpetersäure angeätzt, dann ohne sie herauszunehmen tiefer eingesenkt worden waren, ganz regelmässig mit einer Ueberwachung von salpetersaurem Natron, und andere Kalkspathgestalten wurden bei Anwendung des nämlichen einfachen Kunstgriffs ebenso regelmässig von diesem Salz überwachsen<sup>1)</sup>.

Krystalls wiederholt hatte. *Sénarmont* hatte (*Compt. rend.* XXXVIII, 105) angegeben, salpetersaures Natron krystallisire orientirt auf Kalkspath, so dass die Axen und die Hauptschnitte der Formen der beiden Substanzen parallel seien, und zwar sowohl auf dem Spaltungsrhomboëder des Kalkpaths als auf anderen Rhomboëdern, hexagonalen Prismen und Skalenoëdern dieses Minerals. Aber auch *Sénarmont's* Beobachtung ist nicht die früheste, welche bezüglich dieses Gegenstandes veröffentlicht ist. Ich hatte geglaubt, zuerst habe *Frankenheim* Etwas darüber mitgetheilt, welcher schon 1836 (*Poggendorff's Annalen* XXXVII, 519) angab, dass, wenn man die Krystallisation einer Lösung von salpetersaurem Natron auf einer Kalkspath-Spaltungsfläche unter dem Mikroskop beobachte, man viele Rhomboëder jenes Salzes nach bestimmten Gesetzen zu dem Kalkspath-Rhomboëder abgelagert finde. Aber ich habe dann gesehen, dass *Frankenheim* selbst schon vorher, 1835, in seiner „Lehre von der Cohäsion“, da wo er das Aneinanderlegen von Krystallen isomorpher Körper in paralleler Stellung bespricht, dafür, dass Solches bei salpetersaurem Natron und kohlenurem Kalk statthabe, *Marx* als Beobachter nennt.

<sup>1)</sup> An einem Spaltungsrhomboëder des Kalkpaths wird die Ueberwachung deutlich ersichtlich, wenn man einen gelblichen oder (auf Grund eines Eisengehaltes) nach dem Anätzen mit Salpetersäure gelblich werdenden Kalkspath anwendet und das Rhomboëder mit einer Fläche desselben dem Boden des Krystallisationsgefässes anliegen lässt. Diese Fläche bleibt dann vor Ueberwachung geschützt und das Präparat bildet sich so aus, wie es Fig. 4 zeigt. Ganz so glattflächig, wie andere Ueberwachungen (die S. 903 genannten z. B.), erhielt ich allerdings diese nicht;

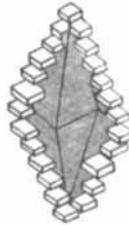
So ähnlich wie die zwischen unzweifelhaft isomorphen Substanzen statthabenden Ueberwachungen bilden sich die des salpetersauren Natrons über Kalkspath aus, dass sie mir als wirklich ein Zeugniß für die Isomorphie der rhomboëdrischen Verbindungen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  abgebend erscheinen. Es ist nicht etwa nur die Uebereinstimmung der Formen dieser beiden Verbindungen, was die Befähigung

die Oberfläche der Natriumnitrat-Hülle zeigte stets durch Furchung die Umrisse einzelner Rhomboëder an; näher an dem Kalkspathkern bildet das salpetersaure Natron eine ununterbrochene Schicht.

Fig. 4.



Fig. 5.



Für das salpetersaure Natron ist mir eine andere Krystallgestalt als die des Rhomboëders, nach welchem auch Spaltbarkeit vorhanden ist, nicht bekannt. (Ich bin, beiläufig bemerkt, schon vor längerer Zeit darauf ausgegangen, einen Körper zu finden, dessen Zusatz zu der Lösung dieses Salzes das letztere in einer anderen Gestalt krystallisiren lasse. Dem entsprechend, wie man durch Zusatz von Harnstoff o. A. zu einer Lösung von Chlornatrium dieses veranlassen kann, in einer anderen Gestalt als in Würfeln zu krystallisiren; denn es bezeugt doch wirkliche Dürtigkeit unserer krystallochemischen Hülfsmittel, dass man nicht ein Skalenöeder künstlich hervorbringen kann. Aber ich habe den rechten Zusatz noch nicht gefunden.) Zu anderen Kalkspathgestalten als  $\pm R$  steht hiernach das salpetersaure Natron in derselben Beziehung, wie der Chromalaun zu dem in Würfelgestalt krystallisirten gewöhnlichen Alaun (vgl. S. 901 in der Anmerkung); es kann diese Gestalten nicht geradezu durch Ueberwachsen vergrößern, sondern sich nur auf ihnen orientirt, in durchweg unter sich parallel und zu dem Kernkrystall symmetrisch gestellten Rhomboëdern ablageren. So z. B. auf dem Skalenöeder  $\pm R^3$ ; hält man die vorderen Flächen eines in dieser Gestalt krystallisirten Kalkspaths von der Anlagerung des salpetersauren Natrons frei, so präsentirt sich die Ueberwachsung in der durch Fig. 5 dargestellten Weise. Auch auf  $-2R$  des Kalkspaths habe ich solche Ueberwachungen erhalten, und gleichfalls schöne auf der Combination  $\infty R$ . —  $\frac{1}{2}R$  dieses Minerals. Wenn Friedel (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. V. Jahrg., 1872, S. 483) auf prismatischen Krystallen von Kalkspath nur ganz unregelmässige Ablagerungen von salpetersaurem Natron erhielt, in welchen die Krystalle dieses Salzes in keinerlei gesetzmässiger Beziehung zu den Axen des Kalkspaths gestellt waren, so beruhte Dies wohl darauf, dass die Benetzung des Kalkspaths durch die Lösung des Natronsalpeters nicht in genügender Weise hergestellt war. Wenn andererseits Bombicci (im Ausz. aus Mem. dell' Accad. delle sc. dell' Instit. di Bologna [3] VII, 123 in Chem. Centralbl. 1878, 438) gefunden zu haben glaubt, dass Kalkspath von jeder Gestalt selbst in die Ferne: durch Schichten fremdartiger Substanz, Firniß z. B., und selbst solche hindurch, welche durch die wässrige Lösung des Salzes nicht benetzt werden, orientirte Ablagerung von Natriumnitrat-Krystallen auf sich bewirke, so steht Dies mit dem bezüglich der vermeintlichen Fernwirkung der Krystallisationskraft zu Folgernden in Widerspruch; dass, wenn ein mit Firniß überzogener Krystall in einer Lösung der ihn bildenden Substanz weiter wächst, Dies darauf beruht, dass die Firnißschicht ihn an einzelnen Stellen nicht deckte, hatte

der einen, einen Krystall der anderen in regelmässiger Weise grösser werden zu lassen, bedingt. Die Uebereinstimmung der Formen ist noch grösser bei Chlornatrium und chlorsaurem Natron, aber wenn es auch gelingt, Würfel der letzteren Verbindung auf einem Würfel der ersteren sich ablagern zu lassen (es gelingt, wenn man in eine bei wenig höherer Temperatur gesättigte und langsam erkaltende Lösung von chlorsaurem Natron einen Chlornatriumwürfel einhängt), so sind doch die Krystalle des sich auflagernden Salzes nicht durch den Krystall, auf welchem sie sich bilden, orientirt sondern ganz unregelmässig ge-

übrigens schon Frankenheim 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 518) in richtiger Auffassung der von Wackernagel (Kastner's Archiv 1825, S. 294) beschriebenen Versuche erkannt. Bombicci's Angabe, dass die Energie der s. g. iso-orientirenden Kräfte, wie sie dem Kalkspath gegenüber dem salpetersauren Natron zukommen, sich am Intensivsten in der Nähe der Ecken und Kanten äussern, was namentlich bei den mit fremdartiger Substanz überzogenen bez.-w. gefirnisseten Krystallen sich zeige, steht mit meinen Beobachtungen (Liebig's Annalen XCIV, 120; 1855) in so fern in Einklang, als nach diesen der Firniss, mit welchem man einen Krystall überzogen hat, bei dem Trocknen namentlich an den Kanten des Krystalls Lücken erhält, in welchen dann in der Lösung das Ansetzen orientirter Kryställchen statt hat, von welchen aus der ganze Krystall überwachsen werden kann.

Der Zusammenhalt zwischen dem Kalkspath-Kernkrystall und dem ihm überwachsenden salpetersauren Natron ist immer nur ein geringer. Frankenheim gab 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 521) an, das salpetersaure Natron hafte auf dem Kalkspath dem Anschein nach nicht stärker als auf Glas. Ganz so schwach ist jedoch die Anhaftung nicht; dem Kalkspath orientirt aufgewachsene Natriumnitrat-Rhomböeder (es können sich auch nicht orientirte, dann nur sehr lose anhaftende auf ihm ablagern) sitzen immerhin so fest auf ihm, dass die Präparate aufbewahrt werden können und auch einige Erschütterung vertragen. Uebrigens habe ich schon 1855 (Liebig's Annalen XCIV, 128) darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei so unzweifelhaft isomorphen Ueberwachungen wie bei denen von gewöhnlichem Alaun über Chromalaun die Hülle und der Kern immer nur geringen Zusammenhalt unter einander haben.

Alle eine solche Ueberwachsung bildenden Rhomböeder des salpetersauren Natrons zeigen unter einander Parallelismus der Flächen und der Kanten, aber dem Hauptrhomböeder des Kalkspaths gegenüber kann sich dieser Parallelismus nicht in gleicher Weise wiederfinden, da die Winkel an dem Rhomböeder der einen und dem der anderen Substanz nicht identisch sind; der Endkantenwinkel des Kalkspath-Spaltungsrhomböeders ist  $= 106^{\circ} 5'$ , der entsprechende Winkel an dem Rhomböeder des salpetersauren Natrons  $= 106^{\circ} 30'$  oder doch nahezu so gross. Frankenheim, welcher 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 519) bei dem Krystallisirenlassen von Natronsalpeter auf Spaltungsflächen von Kalkspath die Rhomböeder des ersteren Salzes keineswegs alle unter sich parallel abgelagert fand (er beschrieb achterlei von ihm als in gesetzlicher Beziehung zu dem Kalkspathrhomböeder stehend betrachtete Aufwachungsarten und meinte, seine Aufzählung sei wahrscheinlich noch lange nicht erschöpfend), war der Ansicht, bei der anscheinend parallelen Verwachsung beider Substanzen liege eine Rhomböederfläche des Natronsalpeters so auf einer des Kalkspath-Spaltungsrhomböeders, dass eine Endkante des ersteren einer des letzteren parallel, die zweite aufliegende Endkante des ersteren zu der entsprechenden des letzteren um etwa  $1^{\circ}$  geneigt sei; dass diese gegenseitige Stellung der Rhomböeder der beiden Substanzen die überwiegend häufig vorkommende sei, gab er auch später (Poggendorff's Annalen CXI, 29; 1860) noch an. Richtiger ist sicher, auch nach dem von mir Beobachteten, was Sénarmont (vgl. S. 915, Anmerkung) angegeben hat: dass die Axen und die Hauptschnitte der Krystalle der einen und der anderen Substanz parallel gestellt sind.

stellt. Eben so wenig gelang es mir, Borax auf Augit, dessen Flächen mittelst Flusssäure angebeizt waren, orientirt krystallisiren zu lassen, und diesen beiden Substanzen kommt doch auch kaum geringere Uebereinstimmung ihrer Krystallformen, als dem Natronsalpeter und dem Kalkspath, zu. Und so liessen sich noch mehr Beispiele anführen, bei welchen der Uebereinstimmung der Krystallformen der betreffenden Substanzen ungeachtet die eine die andere nicht in regelmässiger Weise zu überwachsen vermag, wenn das zweite, was diese Befähigung und das Statthaben von wahrem Isomorphismus bedingt: analoge atomistische Zusammensetzung fehlt.

Aehnliche Uebereinstimmung der Krystallgestalten, wie der rhomboëdrische kohlen saure Kalk und der Natronsalpeter, wenn auch nicht ganz so grosse (es kommen grössere Verschiedenheiten der entsprechenden Winkel vor), zeigen der rhombische kohlen saure Kalk und der Kalisalpeter. G. Rose (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., IV. Jahrg., 1871, S. 105) hat versucht, ob eben so wie Natriumnitrat auf Kalkspath auch Kaliumnitrat auf Aragonit orientirt ankrystallisire, und gleich der erste (wie es scheint, der einzige) Versuch ergab ihm, dass Dies in der That der Fall sei. Ich bin bei wiederholten Versuchen — auch bei Anwendung des S. 915 erwähnten Kunstgriffs oder wenn ich so verfuhr, dass ich auf dem mit Salpetersäure angeätzten und dann in einer Lösung von salpetersaurem Kali eingetaucht gewesenen Aragonitkrystall die ihm anhängende Lösung eintrocknen liess, um überhaupt vorerst auf ihm Salpeterkrystalle zur Ablagerung zu bringen, welche dann weiter wachsen sollten — weniger geschickt oder weniger glücklich gewesen; ich habe die orientirte Ueberwachsung von salpetersaurem Kali über Aragonit, wie ich es auch machte, nicht erhalten können. Aber ich bescheide mich gern (wie ich Dies auch in Beziehung auf andere von mir hier mitgetheilte negative Resultate thun werde), dass Ein so gut verbürgtes positives Resultat mehr beweist, als selbst eine grössere Anzahl negativer.

Dass der kohlen saure Kalk in seinen beiden Formen mit den salpetersauren Salzen des Natrons und des Kali's isomorph sei, hat man meiner Meinung nach anzuerkennen, wie ungleich auch der chemische Charakter der hiernach isomorphen Verbindungen ist und wenn gleich Eine Art des Verhaltens isomorpher Substanzen: dass ein Krystall der einen bei Berührung mit einer übersättigten Lösung der anderen Ausscheidung von Krystallen der letzteren Substanz bedinge, für jene Verbindungen nicht constatirt werden konnte.<sup>1)</sup>

Wenn der Nachweis der Befähigung zu regelmässiger Ueberwachsung bei atomistisch analog zusammengesetzten Substanzen, welche

<sup>1)</sup> Schon Frankenheim theilte mit (Poggendorff's Annalen CXI, 29; 1860), er habe niemals bemerken können, dass die Anwesenheit eines Kalkspathkrystalls

innerhalb des nämlichen Systems krystallisiren, dafür beweisend ist, dass diese Substanzen wirklich isomorphe sind, so wird auch andererseits die Beachtung des Vorhandenseins oder des Fehlens solcher Befähigung Anhaltspunkte für die Beurtheilung abgeben, ob bez.-w. wann innerhalb verschiedener Systeme aber in ähnlichen Formen krystallisirende Substanzen von atomistisch analoger Zusammensetzung als wirklich isomorphe zu betrachten seien.

Regelmässige Verwachsungen von Substanzen, deren Krystalle verschiedenen Systemen angehören, sind im Mineralreich vielfach beobachtet; zu Dem, was schon früher erkannt war und was Haidinger 1845 (in Dessen Handbuch der bestimmenden Mineralogie S. 279 ff.) in einer Zusammenstellung belehrender Beispiele verdeutlichte, ist seitdem noch Vieles hinzugekommen. Die Krystalle verschiedener Substanzen sind im Allgemeinen in der Art regelmässige verwachsen, dass Kanten, in welchen die Flächen unter nahezu demselben Winkel zu einander geneigt sind, parallel gerichtet bez.-w. dass gewisse Flächen des einen und des anderen Krystalls parallel oder annähernd parallel sind; in einzelnen Fällen setzen Spaltungsrichtungen des einen Krystalls fast ungeändert in die des anderen fort (wie z. B. für die Verwachsung des monoklinen Barytocalcits mit Kalkspath beobachtet ist); manchmal zeigen dabei die Krystalle der einen und der anderen Substanz parallele Stellung der Axen (bei Verwachsungen von Fahlerz mit Kupferkies z. B. Parallelismus der drei oktaëdrischen Axen des ersteren zu der Hauptaxe und den zwei Nebenaxen des letzteren), während in anderen Fällen eine eben so einfache Beziehung zwischen den Richtungen der Axen der Krystalle der einen und der anderen Substanz nicht vorhanden ist. Solche Verwachsungen sind gewöhnlich wohl als Aneinanderwachsungen, nicht als Ueberwachsungen in dem Sinne zu benennen, dass ein aus einer Substanz

die Uebersättigung einer Lösung von salpetersaurem Natron leichter verhindere, als die irgend eines anderen Krystalls. Friedel (Bulletin de la société chimique, nouvelle série, XVII, 482; 1872; auch Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. V. Jahrg., S. 483) hat bezüglich der Frage, ob der hier in Rede stehende Isomorphismus wirklich statthabe, hervorgehoben, dass bei seinen Versuchen ein Aragonitkrystall in einer übersättigten Lösung von salpetersaurem Kali niemals das Auskrystallisiren des letzteren Salzes bedingte; die Versuche mit Kalkspath und salpetersaurem Natron seien weniger beweisend gewesen, da übersättigte Lösungen des letzteren Salzes sich nur schwer erhalten lassen. Ich glaube nicht, dass diese Versuche einen Beweis gegen die Isomorphie des kohlensauren Kalks mit Kalium- bez.-w. mit Natriumnitrat abgeben, da das negative Resultat derselben ausser auf der Schwierigkeit, übersättigte Lösungen der hier in Betracht kommenden salpetersauren Salze darzustellen (es ist sogar geradezu in Abrede gestellt worden, dass solche wasserfrei krystallisirende Salze, wie z. B. salpetersaures Kali, überhaupt übersättigte Lösungen bilden können), auch auf der (von mir z. B. für Aragonit in wiederholten Versuchen nicht überwundenen) Schwierigkeit, die zur Einleitung einer Einwirkung erforderliche Benetzung des unlöslichen Krystalls durch die Lösung des salpetersauren Salzes herzustellen, beruhen kann.

bestehender Krystall durch eine andere Substanz wie durch seine eigene vergrössert wäre. Auf was Das beruht, dass eine krystallinische Substanz auf die Stellung eines in Berührung mit ihr sich bildenden Krystalls einer anderen Substanz in diesen Fällen und in ähnlichen, wie sie Frankenheim (bezüglich der Krystallisationen von Salzen, namentlich des Jodkaliums auf Glimmer) beobachtet hat, Richtkraft ausübt, lässt sich jetzt noch überall da nicht weiter verfolgen, wo es sich um atomistisch bestimmt nicht analog zusammengesetzte Verbindungen handelt. Aber es giebt auch regelmässige Verwachsungen von Krystallen aus verschiedenen Substanzen, bei welchen wir, was sie ermöglicht, als durch ähnlichen Bau der Molecüle der Substanzen, aus denen sie bestehen, bedingt ansehen können, so fern diese Substanzen atomistisch analoge Zusammensetzung besitzen. Es sind da vorzugsweise solche Fälle in Betracht zu ziehen, in welchen Ueberwachsung mindestens in ganz ähnlicher Weise wie bei unzweifelhaft isomorphen Substanzen (nicht blos Aneinanderwachsung) sich zeigt und die Frage näher herantritt, ob auch hier ungeachtet der Verschiedenheit der Krystallsysteme wahrer Isomorphismus zu statuiren sei.

Eine solche Ueberwachsung ist namentlich als zwischen Orthoklas und Albit statthabend schon lange beschrieben. Die bekanntesten Vorkommnisse dieser Art sind wohl die von Hirschberg in Schlesien und von Baveno, wo Krystalle von rothbraunem bez.-w. röthlichem Orthoklas: speciell die der als s. g. Hauptaxe angenommenen Richtung parallel sich erstreckenden Flächen derselben mit möglichst parallel gestellten Krystallen von weisslichem Albit überkleidet sind (seltener scheint die Ueberwachsung im entgegengesetzten Sinn: von monoklinem Feldspath über triklinem vorzukommen; Periklinkrystalle von Schmiern in Tyrol sind mit kleinen Orthoklaskrystallen in der Art besetzt beobachtet, dass die Krystallflächen und die Spaltungsrichtungen fast gleiche Lage haben). Nachdem Des Cloizeaux die Existenz des als Mikroklin bezeichneten, in seinen Winkelverhältnissen dem Orthoklas nahe kommenden und bisher für diesen gehaltenen aber triklinen Feldspaths von der Zusammensetzung des Orthoklases kennen gelehrt hatte, konnte vermuthet werden, die Ueberwachsung finde hier nicht zwischen Feldspathen, die verschiedenen Krystallsystemen angehören, sondern zwischen zwei triklinen: dem Mikroklin und dem Albit statt. Des Cloizeaux' zuerst bekannt gewordene Mittheilungen gaben über die Natur des als Orthoklas betrachtet gewesenen Minerals von Hirschberg Nichts an; C. Klein — damals, als ich mit der hier erörterten Frage mich zu beschäftigen anfang, noch mein College in Heidelberg — hat einen Theil eines mit Albit schön bekleideten Krystalls dieses Minerals als dünne, der basischen Endfläche parallele Platte optisch geprüft und ihn der Hauptmasse nach aus Orthoklas bestehend aber triklone Feldspathe

einschliessend befunden. In der nachher veröffentlichten ausführlicheren Abhandlung *Des Cloizeaux*' giebt auch Dieser (*Annales de chimie et de physique* [5] IX, 443; 1876) an, dass der basischen Endfläche parallele dünne Platten eines die s. g. Baveno Zwillingbildung zeigenden Feldspaths von Schwarzbach bei Hirschberg und eines von Baveno sich als bestehend aus einer Grundmasse von Orthoklas mit Einschlüssen von Albit und solchen von Mikroklin erwiesen, welche symmetrisch zu Reihen geordnet sind. Man könnte daran denken, dass solche Einschlüsse es seien, welche die Anwachsung von Albit bedingen. Wahrscheinlich ist mir Dies nach Dem, was die optische Prüfung der Natur des Orthoklases von Hirschberg ersehen lässt, allerdings nicht; wäre es aber so, so würde die Frage, um welche es sich dreht, auch mehr verschoben als entschieden sein, denn dann hätte man es, wenn auch nicht mit Ueberwachungen, doch noch mit orientirten Einwachungen von Krystallen in einen einem anderen System zugehörigen Krystall zu thun.

Dafür, dass der hiernach als möglich erscheinende Isomorphismus zwischen Substanzen aus verschiedenen Krystallsystemen anerkannt werde, wäre doch ein jede Anzweiflung ausschliessender Nachweis, dass zwischen solchen Substanzen regelmässige Ueberwachsung stattfinden kann, wünschenswerth. Ich habe, ob sie sich erhalten lasse, an zwei löslichen Substanzen geprüft, um ein etwaiges negatives Resultat von der Unsicherheit frei zu halten, welche bei Anwendung einer unlöslichen und einer löslichen nicht zu vermeiden ist: ob die erstere von der Lösung der zweiten wirklich vollkommen benetzt gewesen sei und ob nicht darauf, dass es an der Erfüllung dieser Bedingung gefehlt habe, das negative Resultat beruhe.

Während sonst entsprechende, atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen des Silbers und des Natriums isomorph in je dem nämlichen System krystallisiren — in mehreren Fällen, wenn auch nicht in allen, ist es wenigstens so —, zeigt das Chlorat des ersteren Metalls quadratische, das des letzteren reguläre Krystallgestalt. *Marignac* (*Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques*, Genève 1855, p. 60) hat darauf aufmerksam gemacht, dass den Krystallen des chlorsauren Silbers sich eine Stellung geben lässt, nach welcher die an ihnen vorherrschenden Flächen solchen, die an den Krystallen des chlorsauren Natrons auftretend die Gestalt derselben bestimmen, mit einer so annähernden Uebereinstimmung der Winkel entsprechen, wie sie auch bei unzweifelhaft isomorphen Verbindungen vorkommt <sup>1)</sup>. Auch später noch hat *Marignac* da, wo

<sup>1)</sup> Nimmt man die an den Krystallen des chlorsauren Silbers gewöhnlich vorhandene quadratische Pyramide als eine zweiter Ordnung,  $P_{\infty}$ , so entsprechen ihre Flächen und die dann als  $\infty P$  zu deutenden Prismflächen dem Rhomben-Dodekaëder  $\infty O$  an den Krystallen des chlorsauren Natrons, die zu einander rechtwinkeligen

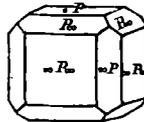
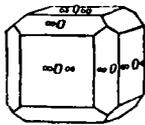
er sich für die Zulässigkeit der Annahme, in ähnlichen aber zu verschiedenen Systemen gehörenden Gestalten krystallisirende Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung seien isomorphe, aussprach (Archives des sciences physiques et naturelles XXXVI, 207; 1857) namentlich auf chloresaurer Silber und chloresaurer Natron als in dieser Art isomorphe Substanzen Bezug genommen. Fände für diese Verbindungen wahrer Isomorphismus statt, so wäre wohl für das Natriumsalz die Befähigung, das Silbersalz in regelmässiger Weise zu überwachsen, zu erwarten, so dass sich die Hauptaxe und jede der Nebenaxen eines Krystalls des letzteren Salzes in je eine der oktaëdrischen Axen der von dem ersteren Salz zu bildenden Krystallhülle verlängern. — Lässt man einen Krystall von chloresaurer Silber in eine in langsamer Ausscheidung von chloresaurer Natron begriffene Lösung dieses Salzes eingetaucht sein, so krystallisirt das letztere auf jenem Krystall, aber so unregelmässig wie auf einem Bindfadennoten; die Krystalle des chloresaurer Natrons sind weder zu dem Krystall von chloresaurer Silber in der so eben angegebenen Weise noch unter sich parallel gestellt. Ich habe den Versuch mehrmals und stets mit demselben Resultat angestellt.

Hiernach ist mir doch der Isomorphismus zwischen quadratisch krystallisirtem chloresaurer Silber und regulär krystallisirtem chloresaurer Natron sehr fraglich. Das Argument ist allerdings nur ein negatives; aber das Nichtvorhandensein von Isomorphismus zwischen den genannten Verbindungen wird sich überhaupt nicht in positiver Weise darthun lassen. Das Vorhandensein dieser Beziehung wäre durch nachgewiesene Befähigung zum Ueberwachsen ausser Zweifel gestellt. Es wäre es nicht durch die Existenz aus chloresaurer Silber und chloresaurer Natron gemischter Krystalle, welche, wenn sie zu

Flächen  $0P$  und  $\infty P \infty$  am chloresaurer Silber den Hexaëderflächen  $\infty O \infty$  am chloresaurer Natron. Die so erzielte Uebereinstimmung der Krystallgestalten zeigen Fig. 6 (für das Natrium-) und Fig. 7 (für das Silbersalz). Die Neigungen der hiernach

Fig. 6.

Fig. 7.



sich entsprechenden Flächen sind bei beiderlei Krystallen annähernd übereinstimmend (die Winkeldifferenzen sind so klein, dass sie in diesen Figuren gar nicht zum Vorschein kommen); die Neigungen  $0P : P \infty$  ( $137^\circ 0'$ ) und  $\infty P \infty : P \infty$  ( $133^\circ 0'$ ) am chloresaurer Silber differiren von der Neigung  $\infty O \infty : \infty O$  ( $135^\circ 0'$ ) am chloresaurer Natron nur um  $2^\circ$ , die Neigung zwischen zwei Flächen der quadratischen Pyramide  $P \infty$  in einer Endkante ( $122^\circ 20'$ ) am ersteren Salz ist von der Neigung zwischen zwei Dodekaëderflächen  $\infty O$  ( $120^\circ 0'$ ) an dem letzteren Salz nur um wenig mehr verschieden.

erhalten wären (einige von mir angestellte Versuche haben noch keine ergeben), voraussichtlich entweder die quadratische Form des einen oder die reguläre des anderen Salzes zeigen würden, wo man denn mindestens mit demselben Recht, wie auf Isomorphismus, auf Dimorphismus des die Form des anderen annehmenden Salzes schliessen könnte. Der Fall wäre ein ähnlicher, wie der von Topsøe (Wien. Akad. Ber., 2. Abth., LXVI, 5 ff.; 1872) beschriebene so interessante, dass die am Berylliumsulfat  $\text{BeSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  vorkommende quadratische Pyramide sehr nahe dieselben Neigungen der Flächen zeigt, wie die ihr ähnliche Combination  $\bar{P}\infty \cdot \check{P}\infty$  an dem rhombisch krystallisirenden entsprechend zusammengesetzten Berylliumseleniat<sup>1)</sup>, und dass beide Salze gemischte Krystalle bilden, welche bei einem diesseits einer Grenze liegenden Verhältniss zwischen Schwefel und Selen (bei Gehalt an weniger als 4 At.-Gew. S auf 1 At.-Gew. Se) rhombisch und bei einem jenseits einer anderen Grenze liegenden Verhältniss zwischen Schwefel und Selen (bei Gehalt an mehr als  $7\frac{1}{2}$  At.-Gew. S auf 1 At.-Gew. Se) quadratisch sind, während innerhalb dieser beiden Grenzen gemischte Krystalle nicht erhalten wurden. Auch hier ist die Ansicht, die beiden Salze seien ungeachtet der Zugehörigkeit an verschiedene Krystallsysteme isomorph, immer noch um Nichts berechtigter als die, dass einem jeden Dimorphismus in wesentlich verschiedenen, wenn auch sich so wie angegeben ähnlichen Formen zukomme; darüber, welche Ansicht die richtigere sei, zu entscheiden, könnte die Untersuchung, ob die Befähigung zum Ueberwachsen bei diesen (mir nicht zur Disposition stehenden) Verbindungen vorhanden sei, einen Anhaltspunkt abgeben, wie er durch das bezüglich der Existenz aus beiden Salzen gemischter Krystalle Bekannte nicht gewährt wird. Ein stetiger Wechsel des Mischungsverhältnisses von der Zusammensetzung des einen bis zu der des anderen Salzes scheint nicht stattzuhaben, sondern eine sprungweise Aenderung des Mischungsverhältnisses dann,

<sup>1)</sup> Die nachstehenden Figuren: Fig. 8 für das quadratische Berylliumsulfat und Fig. 9 für das rhombische Berylliumseleniat, und die angegebenen Winkel verdeutlichen die grosse Aehnlichkeit der Krystallgestalten dieser zwei Verbindungen:

Fig. 8.

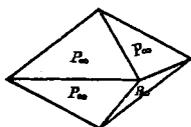
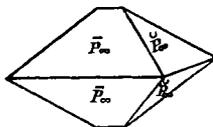


Fig. 9.



$$P_{\infty} : P_{\infty} \text{ in d. Seitenkanten} = 86^{\circ} 50'$$

$$P_{\infty} : P_{\infty} \text{ in d. Endkanten} = 121^{\circ} 51'$$

$$\left. \begin{array}{l} \bar{P}_{\infty} : \bar{P}_{\infty} = 86^{\circ} 28' \\ P_{\infty} : P_{\infty} = 84^{\circ} 9' \\ \bar{P}_{\infty} : P_{\infty} = 122^{\circ} 44' \end{array} \right\}$$

wenn die Form der sich bildenden Krystalle einem anderen System als vorher zugehörig wird; es scheint hier ganz ähnlich zu sein wie bei solchen gemischten Krystallen, deren Bestandtheile mit Bestimmtheit als dimorphe zu betrachten sind: wie bei den aus  $MgSO_4 + 7H_2O$  und  $FeSO_4 + 7H_2O$  gemischten z. B., die (vgl. S. 905) bis zu Einem Grenzverhältniss Magnesium und Eisen enthaltend rhombisch wie das Bittersalz, über ein davon abspringendes Verhältniss hinaus monoklin wie der Eisenvitriol sind. Einem stetigen Wechsel des Mischungsverhältnisses von den Krystallen, die dem einen, zu denen, die dem anderen System zugehören, müsste ein allmäliger Uebergang zwischen den Formen und zwischen den optischen Eigenschaften, wie sie das eine und das andere System charakterisiren, entsprechen, welcher sich doch, so viel ich es beurtheilen kann, nur sehr schwer denken liesse. Gewiss war die Aehnlichkeit der, wenn auch in verschiedene Systeme gehörenden Gestalten der zwei hier besprochenen Berylliumverbindungen ganz dazu angethan, eher an Isomorphismus beider Substanzen als an Dimorphismus einer jeder derselben glauben zu lassen; aber die Unterscheidung des Mikroklin von dem Orthoklas hat uns doch gelehrt, wie ähnlich die in verschiedene Systeme gehörenden Krystallgestalten einer jetzt als dimorph anzuerkennenden Verbindung sein können.

Der Begriff des Isomorphismus ist im Lauf der Zeit mehr und mehr erweitert worden. Nicht nur solche Verbindungen, welche als atomistisch analog zusammengesetzte wirklich übereinstimmende Krystallgestalten innerhalb des nämlichen Systemes zeigen, hat man als isomorphe betrachtet, sondern auch solche, deren demselben System angehörige Formen nichts oder wenig Uebereinstimmendes haben, so dass die Annahme sehr verschiedener Axenverhältnisse als geboten erschien, wenn nur die relativen Axenlängen der einen und der anderen Substanz annähernd in einfachen Beziehungen zu einander stehen, und auf solchen Grund hin wurden auch Verbindungen, die in verschiedenen Systemen krystallisiren, als isomorphe bezeichnet; selbst die Analogie der atomistischen Zusammensetzung ist als Bedingung dafür, dass zwei Verbindungen als isomorphe anzusehen seien, nicht eingehalten worden. An Sicherheit hat der für die Chemie so wichtige Begriff des Isomorphismus damit Nichts gewonnen, und was er an Schlussfolgerungen gestattet, ist dadurch beeinträchtigt. Ihm, wenn auch in grosser Beschränkung, mehr Festigkeit und Anwendbarkeit zu Schlussfolgerungen zu geben, dürfte das hier (S. 900 ff.) befürwortete Kriterium für isomorph zu nennende Substanzen: Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder zum Ueberwachsen, von Nutzen sein.