

Mittheilungen.

276. Hermann Kopp: Ueber Krystallisation und namentlich über gemengte.

(Eingegangen am 5. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Herr Dr. G. Brügelmann hat in zwei Aufsätzen: einem in dem Chem. Centralblatt 1882, S. 522 ff. u. diesen Berichten XV, S. 1833 ff. und eingehender in einem in der ersteren Zeitschrift 1883, Nr. 30, 31 und 32 (auf welche letztere Publication ich unter *C.-B.* verweise), Arbeiten und daraus von ihm gezogene, seiner Ansicht nach neue Folgerungen bezüglich der Krystallisation und besonders des Zusammenkrystallisirens atomistisch ungleich constituirter Verbindungen veröffentlicht, welche an die Stelle des bisher in diesem Betreff als Regel Betrachteten Anderes setzen sollen, namentlich als Fundamentalsatz (Berichte XV, S. 1834): »Dass Verbindungen jeder Art, also auch von der ungleichartigsten atomistischen Constitution, doch dieselbe Krystallform annehmen können, dergestalt, dass es gelingt, solche Verbindungen, nach Massgabe gleicher Verhältnisse für den Uebergang aus dem flüssigen oder gasförmigen in den festen Zustand, in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren zu lassen«. Ich sage: seiner Ansicht nach neue Folgerungen, weil doch Hauptsächliches derselben als ein Wiederaufblühen der Lehre R. Hermann's von der Heteromerie oder dem heteromeren Isomorphismus¹⁾ anzusehen ist, für Anderes Andere die Priorität beanspruchen könnten.

Wer einen immerhin erheblichen Bruchtheil eines längeren Lebens der Beschäftigung mit dem da behandelten Gegenstand zugewendet hat, interessirt sich doch dafür, über denselben Neues und Besseres zu lernen und die dargebotene berichtigte Einsicht durch eigene Beobachtungen in sich zu befestigen. Ich habe deshalb in diesen Osterferien mich wieder einmal mit Krystallisation beschäftigt und denke auch das da wieder Aufgenommene noch fortzusetzen. Von den bisher erhaltenen Resultaten zunächst Einiges, was die Lehre des Herrn B. berührt, zu veröffentlichen, bestimmt mich weniger, dass das von Dem-

¹⁾ Vgl. die im Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1847 u. 1848 S. 1149, f. 1852 S. 827, f. 1858 S. 3 angeführten Abhandlungen Hermann's. Deshalb, weil die Annahme einer Heteromerie für die von Hermann 1856 versuchte Aufstellung eines neuen Mineralsystems sehr durchgreifend in Anwendung kam, nannte Derselbe dieses System das heteromere. Ich erlaubte mir in jener schon etwas weit entfernten Zeit, wo ich ausser über Anderes auch über Mineralogie jahresberichtete, im Jahresber. f. 1857 S. 652 die Bemerkung, dass *ετερομερής* eigentlich: nach einer Seite hin geneigt, einseitig heisst.

selben Behauptete im Jahresber. f. 1882 S. 2 bereits als nachgewiesen verbreitet wird, als die Besprechung der Arbeiten des Herrn B. in der Zeitschrift für Krystallographie VIII, S. 523 ff.

Den oben angegebenen Fundamentalsatz sucht Herr B. theoretisch und experimental zu beweisen.

Herr B. glaubt behaupten zu können (*C.-B.* S. 471 f.), »dass in allen Fällen, in denen sich Verbindungen gleichzeitig im krystallisirten Zustande aus oder in einem Medium, sei dies eine Schmelze oder eine Lösung, womit das ganze Gebiet umfasst ist, abscheiden, dieselben zusammenkrystallisiren müssen, oder dass mit anderen Worten niemals verschiedene Verbindungen gleichzeitig neben einander in demselben Medium in Krystallform entstehen oder wachsen können. Denn wenn verschiedene Stoffe im Zustande der durch die Schmelzung oder Lösung (sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen) bedingten innigen, gegenseitigen Durchdringung gleichzeitig fest werden, so ist ein Ausweichen der einzelnen Theile, welches einem gesonderten Krystallisiren vorausgehen müsste, unmöglich, und daher, wenn überhaupt Krystallisation stattfindet, die Entstehung von Mischkrystallen die unbedingte Folge«. »Dass Schmelzgemische, sobald sie gleichen Erstarrungspunkt haben, bei überhaupt eintretender Krystallisation nicht anders können, als zusammenkrystallisiren, das wird wohl niemand bestreiten«. Auf Grund dieser Speculation und unter Erinnerung daran, es sei »auch mit Rücksicht darauf, dass die Krystallisation ein rein mechanischer, auf Attractions- und Cohäsionsverhältnissen beruhender Vorgang sein muss, um so weniger einzusehen, weshalb hier die Qualität des Stoffes mitreden soll, als durch die vorliegenden Untersuchungen die Nebensächlichkeit derselben zudem experimentell erwiesen worden ist«, spricht Herr B. (*C.-B.* S. 473) sich dahin aus: »Alle in der Litteratur vorkommenden Angaben, verschiedene Substanzen seien gleichzeitig neben einander krystallisirt, sind also mit den Resultaten vorliegender Untersuchungen unvereinbar; mögen die Differenzen in der Zeit der Abscheidung auch noch so klein sein, so klein insbesondere, dass sie sich der Beobachtung entziehen, eine gleichzeitige Abscheidung oder Erstarrung neben einander im getrennten Zustande ist den Löslichkeits-, Abscheidungs- und Erstarrungsverhältnissen zufolge unmöglich«.

Bei dieser Speculation dürfte doch der Beweglichkeit der Molecüle verflüssigter Körper allzu wenig Rechnung getragen sein: einer Beweglichkeit, die wohl auch begreifen liesse, dass bei der Krystallisation die Molecüle Eines Körpers sich zu Krystallen Einer Art, die Molecüle eines anderen, verflüssigt mit dem ersten gemischt gewesenen Körpers sich zu Krystallen einer anderen Art zusammenfügen. Und selbst wenn »ein Ausweichen der einzelnen Theile zu gesonderter Krystallisation undenkbar« wäre (*C.-B.* S. 472), würde nicht einzusehen sein, weshalb die Theile des einen und die des anderen Körpers

verträglich zu der Bildung eines Krystalls zusammenwirken müssen. Denkbar wäre immerhin, dass die Anwesenheit fremdartiger Theile den Theilen eines Körpers die Lust oder die Fähigkeit benehme, überhaupt zu krystallisiren, und wer ein Beispiel als hinlänglich zur Corroboration dieses Gedankens betrachtete (was bei mir nicht der Fall ist), könnte daran erinnern, dass nach H. Rose's Versuchen das reine Kaliumsulfat nach dem Schmelzen stets krystallinisch erstarrt, ein Gemische desselben mit Natriumsulfat aber amorph. Doch auch wenn Dem nicht so wäre, könnte recht gut der eine Körper um die Molecüle des fremdartigen herum krystallisirend dieselben einschliessen, ohne dass die letzteren sich an dem Aufbau des entstehenden Krystalles wesentlich betheiligen; für Molecüle eines fremdartigen Körpers, die nicht ausweichen wollen oder können, dürfte — sollte man denken — Das von dem den entstehenden Krystall bildenden Körper noch leichter fertig gebracht werden, als das Umwachsen von Anhäufungen fremdartiger Molecüle: von Quarzkörnern durch rhomboëdrisches Calciumcarbonat in den Sandkalk-Rhomboëdern von Fontainebleau u. a. O. oder von einem Bindfaden durch einen Candiszucker-Krystall oder einen von gelbem Blutlaugensalz.

Die theoretische Begründung der Lehre des Herrn B. scheint Einiges zu wünschen übrig zu lassen, aber darauf käme nicht so viel an, wenn die experimentale Begründung und Prüfung seiner Lehre zureichend und den Behauptungen entsprechend wäre. Davon haben mich seine und meine Versuche nicht überzeugt. Ich will gleich die letzteren beschreiben, weil dabei Solches zur Sprache kommt, was — wenigstens theilweise — Das, was die ersteren ergeben haben sollen, erklärt.

Wie Herr B. (Berichte XV, S. 1836) liess ich bei einer gewissen Temperatur gesättigte wässrige Lösungen je zweier Salze von ungleicher atomistischer Zusammensetzung bei der nämlichen Temperatur durch Verdunsten des Wassers krystallisiren. Ich habe aber nur solche Salze in gemeinsamer Lösung sein lassen, welche sich nicht gegenseitig zersetzen können und welche meines Wissens sich nicht zu Doppelsalzen vereinigen. — Die Lösungen wurden bei höherer Temperatur als annähernd gesättigte dargestellt unter Beachtung, dass von jedem der Salze eine beträchtliche Menge ungelöst vorhanden war. In Berührung mit den ungelösten Salzen blieb dann, um das Fortbestehen übersättigter Lösungen zu vermeiden, die Flüssigkeit in einem sehr regelmässig geheizten Zimmer, dessen Temperatur der mittleren stets nahe blieb, mindestens 24 Stunden — meistens mehrere Tage hindurch — stehen (für keines von den angewendeten Salzen ist bekannt, dass es unter diesen Umständen übersättigt bleibende Lösung bilde). Dann wurde — Alles bei der nämlichen Temperatur — ein Theil der mit den ungelösten und durch Ankrystallisiren zu einer cohärenten Masse gewordenen Salzen in steter Berührung befindlichen klaren Lösung ab-

gegossen und durch freiwilliges Verdunsten des Wassers zum Krystallisiren gebracht.

Ich betrachtete es als den Erfolg in Herrn B.'s Sinn unterstützend, wenn während alles Dessen die Temperatur sich möglichst wenig ändere (absolute Constanz der Temperatur ist nicht erreichbar, und unseren jetzt gültigen Theorien entspricht, dass wir die einer wahrnehmbaren Menge einer Flüssigkeit zukommende Temperatur nur als eine Durchschnittstemperatur ansehen, darüber und darunter liegende Temperaturen in verschiedenen Theilen der Flüssigkeitsmenge annehmen). Deshalb habe ich nur kleine Mengen Lösungen krystallisiren lassen: auf Uhrgläsern. Um thunlichst nur die innerhalb der Flüssigkeit vorhandenen Kräfte zur Wirkung kommen zu lassen, habe ich die Adhäsion der Flüssigkeit an das Glas vermieden. Das Uhrglas wurde heiss innen mit einer dünnen Schicht von Paraffin überzogen (gar zu dünn, namentlich nach der Mitte des Glases hin, darf der Paraffin-Ueberzug nicht sein; wo er unganzz ist, dringt leicht die Lösung zwischen das Glas und das Paraffin und hebt das letztere als dünnes Häutchen auf ihre Oberfläche). In einem so hergerichteten Uhrglas bildet wässerige Flüssigkeit einen Tropfen wie Quecksilber; den Flüssigkeitstropfen wurden Durchmesser von etwa 2.5 bis 3.5 cm gegeben. Das Paraffiniren des Glases hat auch den Vortheil, dass es dem Effloresciren bei der Krystallisation ein Hinderniss bietet (in einzelnen Fällen efflorescirt aber doch auch unter diesen Umständen ein Salz); ferner, dass man in solchen Fällen, wo die sich bildenden Krystalle nur sehr lose dem Glas aufliegen, nach der Untersuchung derselben sie, ist das Präparat zum Aufbewahren bestimmt, durch vorsichtiges Erwärmen des Paraffins bis zum eben beginnenden Schmelzen einigermassen fixiren kann. — Für jedes Paar von Salzen wurde der Krystallisationsversuch in der angegebenen Weise wiederholt angestellt. Für alle Paare von Salzen liess ich die auf das Uhrglas gegebene Lösung durch Verdunsten des Wassers ganz zur Trockne kommen. In vielen Fällen trocknet die Lösung bis auf den letzten Tropfen zu isolirten Krystallen oder Krystallaggregaten ein. In manchen Fällen bilden sich zuerst deutliche vereinzelte Krystalle, welche aber bei dem Verdunsten der letzten Portion des Lösungswassers durch kleinere Krystalle wie durch eine Haut zu einer kuchenförmigen krystallinischen Masse vereinigt werden; ich habe in solchen Fällen ausser Präparaten der ersteren Art auch noch andere in der Weise dargestellt, dass vor dem gänzlichen Eintrocknen die noch vorhandene Flüssigkeit abgegossen wurde (sie fliesst von der paraffinirten Glasfläche sehr vollständig ab).

Man erhält in der angegebenen Weise Das, was aus einer gemischten Salzlösung krystallisirt, auf dem Uhrglas in einer für die Betrachtung mit blossem Auge und für die mittelst der Loupe sehr

geeigneten Form. Sehr instructiv ist aber auch die Untersuchung der Krystallisations-Ergebnisse unter dem Polarisations-Mikroskop. Ich habe dafür öfters Tropfen der gemeinsamen Lösung auf Objectgläsern während der bei dem Verdunsten des Wassers statthabenden Krystallisation beobachtet, und immer den vollständig ausgetrockneten Verdunstungsrückstand, welcher dann in gewöhnlicher Weise mittelst Canada-Balsam unter einem Deckgläschen gesichert ein aufbewahrbares Präparat abgiebt. Alles Dieses wiederum für jedes Paar von Salzen wiederholt.

Ich habe so gut ich es vermag Alles gethan, ein der Behauptung des Herrn B. entsprechendes Ergebniss zu erhalten, aber es ist mir Dies in keinem einzigen Fall gelungen. Was sich mir bei den in den verschiedenen Weisen angestellten Untersuchungen ergab, fasse ich im Nachstehenden möglichst gedrängt zusammen.

Dass die aus gemeinsamer Lösung zweier atomistisch ungleich constituirter Salze sich ausscheidenden Krystalle nur gleichzeitig gebildete und gemengte des einen und des anderen Salzes, nicht aus beiden Salzen bestehende Mischkrystalle sind, zeigt sich in einzelnen Fällen, wo ausser der Form auch die Farbe des einen und des anderen Salzes eine verschiedene ist, unmittelbar. Aus einer gemeinsamen Lösung von Kupfersulfat und Kupferacetat z. B. scheidet sich das erstere Salz in rein lasurblauen, das letztere in rein spangrünen Krystallen von der für jedes Salz charakteristischen Form ab.

Recht oft jedoch scheiden sich bei Anwendung verschiedenfarbiger Salze zwar von Anfang an verschieden geformte Krystalle aus, aber wenn nicht beide doch Eines anders gefärbt als es das reine Salz ist, so dass oberflächliche Betrachtung auf die Bildung von Mischkrystallen schliessen lassen könnte. Das kann aber daran liegen, dass in Hohlräumen der Krystalle des einen Salzes Lösung oder auch Krystalle des anderen Salzes eingeschlossen sind. Wer versucht hat, aus klar und homogen aussehenden Krystallen von Kaliumnitrat Platten für die Untersuchung derselben im polarisirten Licht anzufertigen, weiss, wie diese Krystalle sehr gewöhnlich von röhrenförmigen Hohlräumen durchzogen sind, die dann sich störend bemerkbar machen; ich erinnere mich noch, wie viele Präparate dieser Art ich in der ersten Hälfte der 1840er Jahre verworfen habe, wo es sich mir darum handelte, Repräsentanten des optischen Verhaltens von Krystallen verschiedener Systeme für die Demonstration mit der damals noch als genügend erscheinenden Nörreberg'schen Turmalinzange anzufertigen. Lässt man gemeinsame Lösungen von Kaliumnitrat und Kaliumpermanganat, von Kaliumnitrat und Kaliumchromat, von Kaliumnitrat und Kaliumbichromat krystallisiren, so sind die, gemengt mit den Krystallen des anderen Salzes vorhandenen Kaliumnitrat-Krystalle wie injicirt von dem gefärbten Körper und Dem ent-

sprechend die Mischfarbe zeigend, ungleich intensive in verschiedenen Partien Dem gemäss, ob je in einer Partie mehr oder weniger, grössere oder kleinere Hohlräume vorhanden sind. Das sieht man schon bei der Uhrglas-Krystallisation mit blossem Auge, weiter verfolgbar ist es natürlich unter der Loupe und schön erkennbar auch bei der mikroskopischen Untersuchung in angegebener Weise.

Oft zeigt sich das Vorhandensein von Einschlüssen, welche zum Aufbau eines vorhandenen Krystalls nicht beigetragen haben, nicht in so deutlicher, schon für das unbewaffnete Auge erkennbarer — ich möchte sagen in so grober Weise, wohl aber unter dem Mikroskop. Belehrend ist nachzulesen und anzusehen, was über das Vorhandensein von Hohlräumen in Krystallen, die sich aus wässriger Lösung gebildet haben, über die Erfüllung solcher Hohlräume in einem farblosen Salz durch ein gefärbtes Salz schon 1858 Sorby (*On the microscopical structure of crystals etc.* in dem *Quarterly Journal of the Geological Society*, Vol. XIV, pp. 453—500) beschrieben und abgebildet hat, besonders auch über das Vorhandensein von Hohlräumen in Chlorkalium-Krystallen. Ich habe an den Krystallisationen aus den gemeinsamen Lösungen von Chlorkalium und Kaliumpermanganat (relativ viel von dem letzteren Salz war in den Krystallen des ersteren gleichsam aufgesogen), von Chlorkalium und Kaliumchromat, von Chlorkalium und Kaliumbichromat ganz Entsprechendes beobachtet: mechanische Einmischung des färbenden Salzes in das Chlorkalium im Sinne des Gegensatzes zu Betheiligung des ersteren Salzes mit dem letzteren behufs des Aufbau's eines Mischkrystalls. — Auch Kaliumsulfat zeigt öfters Hohlräume, jedoch kleinere als Chlorkalium, und ist dann entsprechend schwächer gefärbt in den gemengten Krystallisationen aus den gemeinsamen Lösungen von Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat, von Kaliumsulfat und Kaliumbichromat. Auch bei der auf den ersten Blick als gemengte zu erkennenden Krystallisation aus einer gemeinsamen Lösung von Kaliumchromat und Kaliumpermanganat sieht man in einzelnen Krystallen des ersteren Salzes mikroskopische Hohlräume, deren Inneres durch das letztere Salz gefärbt ist.

Den gefärbten Salzen mangeln Hohlräume nicht (in einem Krystall von Kaliumbichromat vorhandene hat schon Sorby abgebildet), in welchen ungefärbte oder anders gefärbte Salze eingemengt sein können. Aber Das ist klar, dass in einem Krystall eines intensiv gefärbten Salzes die Einmischung eines farblosen oder schwach gefärbten Salzes weniger deutlich bemerkbar ist, als das Umgekehrte. Dass auch ein farbloses Salz in gleicher Weise in einem Krystall eines anderen farblosen eingemengt sein kann, ist nach dem Vorhergehenden selbstverständlich, aber namentlich bei nur makroskopischer Untersuchung leicht zu übersehen.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass man in einem von Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat imbibirten Krystall von Kaliumnitrat z. B. verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Mangan oder Chrom finden kann; aber dass man es dann mit einem Mischkrystall zu thun habe, ist doch nicht anzunehmen. Entsprechend in ähnlichen Fällen der gleichzeitigen Krystallisation verschieden gefärbter oder auch ungefärbter Salze.

Recht nützlich ist für die Untersuchung der Krystallisation aus einer gemeinsamen Lösung zweier Salze, namentlich der Lösung eines einfach- und eines doppelbrechenden Salzes die Anwendung eines Polarisations-Apparates. Ist die Krystallisation aus einer Lösung von zwei Salzen wie die letztgenannten eine gemengte, so zeigt sich die Verschiedenheit der Krystalle der einen und der anderen Art in augenfälliger Weise. So in mehreren bereits im Vorhergehenden angeführten Fällen, wo Chlorkalium eins der angewendeten Salze ist. So für die Krystallisation aus einer gemeinsamen Lösung von Chlorkalium und Kaliumnitrat, welche übrigens schon auf dem Uhrglas makroskopisch die beiden Salze als gemengte sehr deutlich erkennen lässt; das Tropfenpräparat zeigt zwischen gekreuzten Nicols die cubischen Krystalle des ersteren Salzes dunkel¹⁾, die rhombisch-prismatischen des letzteren hell. So auch bei der auf dem Uhrglas das Kaliumchlorat nur in undeutlichen Krystallaggregaten zeigenden Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung von Chlorkalium und Kaliumchlorat, oder bei der Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung von Chlorkalium und Kaliumsulfat.

Der Habitus der Krystallisation eines Salzes kann bekanntlich danach, ob dasselbe sich aus reiner Lösung oder aus einer abscheidet, welche noch eine oder eine andere Substanz enthält, verschieden sein. Die Krystalle eines und die eines anderen Salzes, welche sich aus gemeinsamer Lösung gleichzeitig bildeten, können sehr ungleiche Grösse und Deutlichkeit besitzen. Aus einer gemeinsamen Lösung von Kaliumsulfat und Kaliumnitrat bildeten sich auf dem Uhrglas nach der Mitte desselben eine kleinere Zahl grösserer Nitrat- und eine grössere Zahl kleinerer Sulfatkrystalle, beide an der Form unterscheidbar; an dem Rande der Flüssigkeit bildete vorzugsweise das letztere Salz einen sehr feinkrystallinischen Ring (dass die Krystallisation eine gemengte ist, lassen auch die für die Untersuchung unter dem Polarisations-Mikroskop hergestellten Präparate erkennen). — Von

¹⁾ Ganz ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht ist übrigens das Chlorkalium nicht; mit dem Reichthum der Krystalle dieses Salzes an Hohlräumen hängen vielleicht Spannungszustände auch in ihnen so zusammen, dass sie das durch gekreuzte Nicols verdunkelte Gesichtsfeld etwas heller werden lassen.

dem einen der beiden Salze kann man in der aus der gemeinsamen Lösung derselben resultirenden Krystallisation so wenig vorfinden, dass es scheinen möchte, ein Theil dieses Salzes sei zusammen mit dem anderen zur Bildung der die Form des letzteren zeigenden Krystalle verwendet. In der Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung von Alaun und Kaliumsulfat auf dem Uhrglas findet man z. B. auffallend wenige Alaunkrystalle, sehr viele, allerdings kleine Krystalle von Kaliumsulfat, welches letztere Salz überwiegend die dendritenförmige, bei meinen Versuchen immer eingetretene Efflorescenz bildet. Aber es ist daran zu denken, wie die Löslichkeit eines Salzes durch das gleichzeitige Gelöstsein eines anderen Salzes abgeändert sein kann; in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat löst sich nur wenig Alaun (vgl. Gmelin-Kraut's Handb. d. Chemie IIa, S. 661).

In den vorbesprochenen Fällen war, dass die Krystallisation aus der gemeinsamen Lösung zweier atomistisch ungleich constituirter Salze eine gemengte ist, daran erkennbar, dass die den beiden Salzen eigenthümlichen Krystallformen, in welchen sich dieselben ausscheiden, so verschiedene sind. Weniger in die Augen fallend ist das nämliche Resultat, wenn die beiden Salze im Grossen und Ganzen gleiche Krystallform besitzen. Aus einer gemeinsamen Lösung von Chlornatrium und Natriumchlorat krystallisiren nur Würfel. Schon das schwach bewaffnete Auge erkennt an einem Theil dieser Würfel Abrundung der Kanten und Abstumpfung einzelner Ecken, während andere Würfel Nichts von solcher Abänderung der hexaëdrischen Gestalt wahrnehmen lassen. Es liegt nahe, die ersteren Würfel als die dem Natriumchlorat zukommenden tetratoëdrischen Flächen zeigend zu vermuthen, die letzteren Würfel als Chlornatriumkrystalle anzusprechen, und es scheint auch, dass bei dem Ueberfliessenlassen von warmem etwas wässrigem Weingeist über die auf einem (selbstverständlich nicht paraffinirten) Uhrglas befindliche Krystallisation die ersteren Krystalle stärker angegriffen werden als die letzteren. Aber wenn nur diese Anhaltspunkte zur Anwendung kommen könnten, wäre die Sicherheit der Erkennung dieser Krystallisation als einer gemengten doch ohne Vergleich geringer, als die in allen vorher besprochenen anderen Fällen auf Grund äusserer Merkmale erlangte.

Bei diesen Versuchen — die Ergebnisse derselben bieten für Jeden, welcher sich mit Krystallisation beschäftigt hat, nichts Neues — scheinen mir verschiedene Substanzen gleichzeitig neben einander auskrystallisirt zu sein. Ob »so kleine Differenzen in der Zeit der Abscheidung stattgefunden haben, dass sie sich der Beobachtung entziehen«, muss eben um Dess willen vom experimentalen Gesichtspunkt aus ausser Betracht bleiben. Die Temperatur war allerdings nicht eine während des ganzen Krystallisationsvorgangs ganz constante, aber die Schwankungen waren klein und so allmählig, dass bei etwa stei-

gender Temperatur doch die Verdunstung des Wassers überwog; es ist anzunehmen, dass die Ausscheidung der Salze stets eine gleichzeitige war. (Die Hoffnung, welche Hr. B. C.-B. S. 477 bezüglich der Darstellung chemisch homogener Mischkrystalle auf Thermoregulatoren setzt, dürfte auch danach eine illusorische sein, dass kein Thermoregulator absolut constante Temperatur für eine verdampfende Flüssigkeit in allen Theilen derselben sichern kann.)

Bei Hrn. B.'s angeblich erfolgreichen Versuchen zur Darstellung von Mischkrystallen scheint Dem, was etwa von anderen Substanzen in einen Krystall Einer Substanz eingemengt gewesen sein möge, nicht alle wünschenswerthe Beachtung zugewandt gewesen zu sein. Uebrigens sind die Resultate derselben — z. B. dass die Natriumverbindungen des Chlors, der unterschwefligen Säure und der Citronensäure oder die Natriumsalze der unterschwefligen, der Phosphor-, der Salpeter-, der Bor- und der Essigsäure sich an dem Aufbau von Mischkrystallen gemeinsam nach wechselnden Verhältnissen beteiligten — sehr merkwürdig und dürfte eine genauere Beschreibung der Formen dieser interessanten Producte, als gegeben worden, wohl am Platze gewesen sein.

Herr B. hat aber auch (C.-B. S. 493 f.) der Literatur — diesen Berichten — eine Anzahl von Beweisen dafür entnommen, dass Mischkrystalle schon früher erhalten worden sind, ohne seiner Ansicht gemäss richtig erkannt zu werden. Die Chemiker, welche solche Krystalle erhielten, scheinen in der That sie im Allgemeinen als Krystalle, die durch Einmengen verunreinigt seien, betrachtet zu haben; die Aussagen dieser Chemiker sind übrigens ohne Ahnung davon, für was sie Zeugniß abgelegt haben sollen, und in so fern fast alle etwas mehr nebenhin gemacht. Weniges nur in diesen Aussagen unterstützt wirklich Hrn. B.'s Behauptung, aber Manches ist sehr mit Unrecht herangezogen. Als auf die Existenz von Mischkrystallen bezüglich deutet z. B. Hr. B. auch einen Ausspruch Franchimont's (Berichte V, S. 1050), welcher für die aus Benzol in glänzenden aber bald matt werdenden Kryställchen erhaltene Dibenzylidicarbonsäure einen anderen Schmelzpunkt beobachtete als für die aus verdünnter Salzsäure mit 1 Mol. Wasser krystallisirte: »Vielleicht krystallisirt sie also mit Benzol zusammen«. Vielleicht haben Mehrere verstanden: nach festem Verhältniss, so wie mit Wasser; könnte das wenig über 0° flüssige Benzol nach veränderlichem Verhältniss mit genannter Säure Mischkrystalle bilden, so dürfte die Existenz solcher Krystalle von Kleisterconsistenz zu erwarten sein, wenn nämlich Flüssigkeits-Molecüle des Benzols an der Bildung derselben Antheil nähmen.

Herr B. nimmt jedoch wohl an, dass solche Molecüle des Benzols, wie sie diesen Körper bei niedrigerer Temperatur im starren Zustande zusammengefügt sein lassen, in den vermeintlichen Mischkrystallen enthalten seien. Wenigstens statuirt er Entsprechendes für das Wasser

in den Hydraten, deren Wassergehalt seiner Ansicht nach ein — doch wohl stetig — wechselnder sein kann. Er betrachtet (*C.-B.* S. 479) »einen wasserhaltigen Krystall als eine isomorphe Mischung des Wassers mit dem wasserfreien Körper«. Er weist auf schon vorher (*Berichte XV*, S. 1835) von ihm Ausgesprochenes hin: »Da einerseits kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystall bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolirten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des Zusammenkrystallisirens, den neuen Gesichtspunkten entsprechend, die grossartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergibt sich im Allgemeinen, dass die Elasticität einer Verbindung, in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel grösser ist, als man bisher vermuthen konnte«, und er hält es (*C.-B.* S. 479) »für ganz gerechtfertigt, im Wasser eine, und zwar die erste Verbindung zu erblicken, welche in allen Systemen und innerhalb dieser in den verschiedensten Formen zu krystallisiren vermag«.

Es ist die Zurückhaltung anzuerkennen, mit welcher Herr B. sich ausspricht. Es scheint, dass er mit gleichem Grund wie die wasserhaltigen Krystalle alle Verbindungen, welche Andere als solche nach festen Verhältnissen ansehen und für welche verschiedene Analysen verschiedener Präparate mehr oder weniger abweichende Zusammensetzung ergaben, als isomorphe Mischungen der Bestandtheile, schliesslich der Elemente betrachten könnte. Auch dass er für alle Körper bezüglich der Befähigung zur Annahme wesentlich verschiedener Formen Das behaupten könnte, was er für das Wasser behauptet. Eine umfassendere Ansicht in dieser Richtung ist auch schon früher vorgebracht worden, aber mein Gedächtniss lässt mich in Beziehung darauf im Stich, welches Forschers Behauptung, jeder Zusammensetzung könne jede Krystallform zukommen, Berzelius in seinem Jahresbericht zu dem Ausspruch des Bedauerns veranlasste, dass das weiteste Vorschreiten der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform zu völliger Unkenntniss führe.

Herr O. Lehmann, welcher des Herrn B. Arbeiten in der Zeitschrift für Krystallographie VIII, S. 523 ff. (*Z. K.*) besprochen hat, äussert da wie auch im Centralblatt 1883, S. 705 ff. Zweifel an der Richtigkeit der Lehren des Herrn B. unter gleichzeitiger Vindication früherer Erkenntniss von Mehrerem, was wesentlich zu diesen Lehren gehört. Einiges von ihm bezüglich der s. g. Mischkrystalle, die aus atomistisch ungleich zusammengesetzten Körpern bestehen sollen, Gesagte lässt die Ansicht erkennen, in ihnen habe man Einmengungen in feinsten Zertheilung einer fremdartigen Substanz zwischen die Moleküle der einen solchen Krystall eigentlich bildenden; andererseits weist er (*Z. K.* S. 528) darauf hin, dass er bereits »die An- und Einlage-

zung einer krystallographisch und chemisch anders gearteten Substanz durchaus auf gleiche Stufe mit den s. g. isomorphen Mischungen« gestellt habe. Mit grösserer Bestimmtheit erinnert aber Herr L. (Z. K. S. 529) daran, dass er schon wie Herr B. die Krystallisation als eine physikalische Erscheinung aufgefasst habe und wohl unterscheide zwischen physikalischen und chemischen Molecülen.

Auch in unserer Zeit sind die Aussprüche nicht selten, die nach Etwas klingen, aber bei etwas genauerer Prüfung sich doch mindestens als ziemlich inhaltsleer erweisen.

Was heisst Das: »Das physikalische Molecül ist zu unterscheiden von dem chemischen«? Ist das chemische Molecül etwa allgemein verschieden von dem physikalischen? Für einen flüchtigen Körper ist das s. g. chemische Molecül diejenige Atomgruppe, auf deren Gewicht aus der Dichtigkeit des Körpers in der (annähernd) vollkommen elastisch-flüssigen Aggregatform geschlossen werden kann; das chemische Molecül ist da sehr auch ein physikalisches Molecül. Die in dieser Weise als Gasmolecüle ermittelten Atomgruppen sind für die betreffenden Körper auch diejenigen, in welchen als kleinsten chemische Veränderungen bei der Einwirkung anderer Körper statthaben: diejenigen, auf welche alle chemischen Veränderungen der betreffenden Körper zu beziehen sind, und deshalb nennen die Chemiker für ihre Betrachtungen diese Atomgruppen: die Gasmolecüle der flüchtigen Körper schlechthin die Molecüle derselben. Für nicht flüchtige Körper nehmen sie Dem entsprechend als Molecüle gleichfalls diejenigen Atomgruppen an, in welchen als den kleinsten die chemischen Veränderungen der betreffenden Körper statthaben. Dass die Molecüle: diejenigen Atomgruppen, aus welchen als unter sich gleichartigen kleinsten Theilchen ein wahrnehmbare Menge eines Körpers besteht und von welchen jede als ein Ganzes schwingt, für den nämlichen Körper für die verschiedenen Aggregatformen desselben ungleich schwer sind: für die tropfbar-flüssige und für die starre aus mehreren Gasmolecülen bei verflüchtigbaren Körpern zusammengefügt sind, aus mehreren den Gasmolecülen solcher Körper in eben erinneter Weise vergleichbaren Atomgruppen bei nicht verflüchtigbaren, — Das ist doch etwas schon so lange und so oft als mindestens wahrscheinlich Betrachtetes, dass es wirklich für Herrn L. kaum nöthig ist hervorzuheben, auch er habe und schon vor Herrn B. die Sache so aufgefasst.

Was heisst Das: Die Krystallisation ist ein physikalischer, d. i. doch: sie ist kein chemischer Vorgang? Wenn ein Körper nur die Aggregatform ändert: geschmolzener Schwefel oder dampfförmiges Jod zu starrem und zwar zu krystallinischem wird, so sprechen wir allerdings von diesem Vorgang als einem physikalischen. Wenn einerseits die Molecüle des (im chemischen Sinn) nämlichen Körpers für die verschiedenen Aggregatformen ungleich schwer sind, aus ungleich

grossen Anzahlen von elementaren Atomen bestehen, und wenn anderseits die Chemie auch — wenn nicht schon jetzt, doch hoffentlich später — angeben soll, wie die atomistische Zusammensetzung der Molecüle eines Körpers in den verschiedenen Aggregatformen und innerhalb der starren Aggregatform in den s. g. verschiedenen Modificationen ist: dann ist die Krystallisation auch als ein chemischer Vorgang aufzufassen. — Aber nicht erst dann, sondern jetzt schon liegt Manches vor, was in Betracht ziehen lässt, ob nicht die Krystallisation ein chemischer Vorgang sein kann und wann sie Das sei. So u. A., wenn die in der Lösung eines Doppelsalzes von einander getrennten Bestandtheile desselben sich wieder zu dem auskrystallisirenden Doppelsalz vereinigen. Es mag noch dahin gestellt bleiben, ob die in verdünnterer wässeriger Lösung des Alauns bekanntlich wenigstens theilweise von einander getrennten einfachen Salze: Aluminium- und Kaliumsulfat schon in einer bis zur Sättigung concentrirten Lösung oder erst bei dem Krystallisiren derselben wieder zu Alaun zusammentreten. Aber in anderen Fällen spricht wirklich Einiges dafür, dass der Krystallisationsact zugleich derjenigen sein könne, bei welchem chemische Verbindung zweier Salze nach festem Verhältniss statt hat. Ich habe vor mehr als 40 Jahren bei der Darstellung des schön blau krystallisirten Kupfercalciumacetats mich darüber gewundert, dass aus einer die beiden einfachen Salze in dem nämlichen Mengenverhältniss enthaltenden Lösung manchmal die letzteren für sich krystallisirten, manchmal das Doppelsalz; es schien mir darauf, ob das Eine oder das Andere eintrete, die Temperatur einen Einfluss zu haben, die Bildung des Doppelsalzes auch begünstigt zu werden durch Einlegen eines Krystallfragmentes desselben in die bis zur Krystallisationsbefähigung gebrachte Flüssigkeit. Die Sache kam mir vor 6 Jahren wieder in Erinnerung, wo ich Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz befragte, ob Aehnliches in seiner Fabrik beobachtet worden sei, in welcher so viele Erfahrungen über Krystallisation gemacht werden, und ich erhielt von da in der That die Auskunft, dass je nach der Krystallisationstemperatur aus Lösungen auch anderer Doppelsalze die einzelnen Salze oder das Doppelsalz erhalten wurden. Ich gehe hier auf diesen Gegenstand und was an ihn bezüglich des Kupfercalciumacetats sich anschliessend sonst noch bekannt ist, nicht weiter ein, da ich denselben bald specieller zu untersuchen beabsichtige; aber an ihn zu erinnern hatte ich hier, wo es sich um die Würdigung einer abweichenden Behauptung handelt. Noch eines anderen hier sich anreihendes Falles, welcher vor Kurzem (*Bulletin de la société chimique*, T. XLI, No. 5) wieder der Gegenstand eingehender Erörterungen war, möchte ich dabei gedenken. Was aus einer Lösung von Natriumammoniumracemat bez.-w. einer von rechts- und linksdrehendem Natriumammoniumtartrat nach gleichen Moleculargewichten auskrystalli-

sirt, ist bedingt von den, durch die nämliche Aenderung der Temperatur in ungleicher Weise beeinflussten Löslichkeiten des Racemats und der genannten Componenten desselben, und je nach der Temperatur können diese Componenten einzeln d. i. gemengt oder können sie zu dem Racemat nach festem Verhältniss vereinigt krystallisiren; mag auch in der Lösung eine kleine Menge Racemat als noch bez.-w. schon vorhanden anzunehmen sein: in der Krystallisation manifestirt sich jedenfalls ein chemischer Act, der der Verbindung der optisch entgegengesetzten Tartrate zu dem Racemat, und es ist doch noch zu untersuchen, ob nicht bei bestimmten Temperatur- und Löslichkeitsverhältnissen der Krystallisationsact einen Einfluss auf den Verbindungsact ausübt. — Entsprechendes kann auch für die Vereinigung von anderen zwei Körpern als von zwei Salzen zu Molecular-Verbindungen statthaben. Dass z. B. ein als wasserfreies oder als ein niedrigeres Hydrat in Wasser gelöstes Salz im Moment der Krystallisation sich mit Wasser zu einem Hydrat bez.-w. einem höheren Hydrat vereinige, erscheint in manchen Fällen als sehr möglich. Für das Phosphorbromchlorid PCl_3Br_2 , einen krystallinischen Körper, welcher sich nach den Beobachtungen von Wichelhaus (Liebig's Annalen, Suppl.-Bd. VI, S. 277) und Michaelis (Berichte V, S. 10) bei geringer Temperaturerhöhung zu zwei flüssigen Schichten von Phosphorchlorür und Brom spaltet, die bei Temperaturerniedrigung wieder zu jener krystallinischen Verbindung zusammentreten, sieht es so aus, wie wenn der Krystallisationsact und der Verbindungsact coincidirten; Michaelis, welcher der Ansicht ist, dass Etwas von dieser Verbindung in Phosphorchlorür gelöst sein könne, deutet doch (Berichte V, S. 413 f.) die rasche Bildung eines noch bromreicheren krystallinischen Körpers PCl_3Br_4 aus einem Gemische von Phosphorchlorür und Brom nach dem Einwerfen eines Krystalles von PCl_3Br_2 dahin, dass der untere Theil dieses Gemisches eine übersättigte Lösung von PCl_3Br_2 in Brom sei und in dem Moment, wo durch etwas festes PCl_3Br_2 die Krystallisation dieser Flüssigkeit vor sich gehe, das Phosphorbromchlorid sich mit dem überschüssigen Brom verbinde: es krystallisire mit diesem zusammen eben so, wie ein Salz aus einer wässerigen Lösung mit Krystallwasser sich ausscheide. Ob der Uebergang aus dem verflüssigten Zustand in den starren lediglich ein physikalischer Vorgang sei oder auch ein chemischer sein könne, ist eben so wenig mit einem die Untersuchung der Frage abschneidenden Ausspruch der eben in Besprechung stehenden Art leichtthin abzufertigen, als die Frage, ob der Uebergang aus einer anderen Aggregatform in die elastisch-flüssige lediglich ein physikalischer Vorgang sei. Er ist es oft: bei dem Verdampfen ohne Zersetzung. Er ist es manchmal nicht: bei der Verflüchtigung unter Zersetzung, und dann kann für den sich zeigenden chemischen Vorgang nicht die Aenderung der Aggregatform sondern

die Temperatur, bei welcher sie statt hat, das Bedingende sein (wo bei genügender Erniedrigung der Siedetemperatur durch Verkleinerung des Drucks die Verflüchtigung ohne Zersetzung statt hat), oder aber auch: der Verflüchtigungsact an sich ist zugleich ein chemischer Act (wie z. B. bei dem Ammoniumcarbaminat).

Noch einige Worte darüber, Körper welcher Art gemischte oder regelmässig überwachsene Krystalle zu bilden vermögen, möchte ich mir erlauben.

Sucht man — ganz objectiv danach, was in der weitaus grössten Zahl der hierher gehörigen bez.-w. gerechneten Fälle sich findet —, was in der Regel statt hat, so ergiebt sich, dass es Körper von analoger atomistischer Constitution sind. Ausnahmen von dieser Regel hat man aber auch gefunden oder zu finden geglaubt. Als Ausnahmen abgehend betrachtet zwar wohl Keiner eine ganze Reihe von Fällen, in welchen einer einen Krystall bildenden Substanz ein Körper von anderer atomistischer Constitution beigemischt ist: dem Beryll das ihn zum Smaragd färbende, dem Flussspath was ihn violblau, dem Quarz was ihn zum Amethyst macht u. A.; auch dann nicht, wenn der färbende Körper in beträchtlicherer Menge als in den paar eben angeführten Beispielen aber doch merklich nur eingemengt vorhanden ist (bis zu 1.5 cm. Kantenlänge messende, fast schwarze aber an verschiedenen Stellen ungleich intensiv gefärbte Salmiakwürfel in meiner Sammlung, aus direct mit Salzsäure neutralisirtem ammoniakalischem Gaswasser dargestellt, lösen sich in Wasser zu trübbrauner Flüssigkeit, in welcher das Mikroskop viele Schmutzflöckchen erkennen lässt). Aber es giebt auch viele Ausnahmen von jener Regel, welche mit allem Recht in Betracht gezogen werden, und ich selbst habe mir wiederholt Mühe gegeben, die Zahl derselben zu vergrössern. Dabei durfte ich aber doch auch mittheilen, dass einzelne Angaben sich mir auch bei öfters angestellten Versuchen nicht bestätigten, unter Anerkennung, dass ein selbst wiederholt erhaltenes negatives Resultat einem bestimmt angegebenen positiven gegenüber nicht entscheidend sein kann; zuversichtlicher durfte ich eine Angabe dann als eine irrtümliche bezeichnen, wenn sie Etwas behauptete, was von vornherein als unmöglich zu beurtheilen war und sich auch bei dem Versuche so erwies (wie z. B. die Angabe, dass Bleinitrat auf Alaun orientirt aufwachsen könne, so fern diese beiden Salze sich wechselseitig zersetzen). Eine Anzahl früher zuzugebender Ausnahmen von der Regel ist dadurch weggefallen, dass — als Folge der Berichtigung der s. g. Aequivalent-Atomgewichte zu den jetzt gültigen Atomgewichten — vielen Körpern jetzt eine andere atomistische Constitution beizulegen ist als früher. In einzelnen Fällen hat eine geschickte Abänderung der Auffassung, wie die Molecüle der einer Bildung gemischter Kry-

stalle fähigen Körper atomistisch zusammengesetzt seien, Ausnahmen beseitigt; früher galten die Molecüle von Albit und Anorthit, welche s. g. gemischte Plagioklasse bilden, als atomistisch ungleich constituirt, während Tschermak, die Molecularformeln des Albits und des Anorthits so schreibend, dass darin gleich viel Sauerstoff enthalten ist, die Molecüle der an dem Aufbau dieser Plagioklasse sich betheiligenden einfachen Feldspathe als atomistisch analog constituirt betrachten konnte, wo allerdings Elemente als sich isomorph ersetzend anzunehmen sind, für welche die Befähigung, Dies in einfacheren Verbindungen zu thun, nicht nachgewiesen ist.

Recht viele Fälle, welche früher als Ausnahmen von jener Regel abgehend dastanden, sind als solche beseitigt. Aber recht viele derartige Fälle liegen jetzt noch vor. Mehrere künstlich hervorzubringende, für welche theilweise eine nähere Feststellung immerhin noch wünschenswerth ist (vgl. Arzruni's Bemerkungen zu einschlägigen Angaben Wyruboff's in Zeitschr. f. Krystallogr. VIII, S. 644) oder eine Untersuchung noch so gut wie ganz mangelt¹⁾; dass ich den zu berücksichtigenden Fällen die von Herrn Brügelmann beschriebenen nicht mehr zurechne, bedarf nach dem Vorhergehenden kaum meiner ausdrücklichen Erklärung. Aber namentlich im Mineralreich kommen Fälle vor, in welchen Substanzen von ungleicher atomistischer Constitution regelmässig zusammengewachsen sind, und sind die Fälle relativ zahlreich, für welche wir nicht anders sagen können, als: es sieht nach Dem, was wir jetzt wissen, gerade so aus, wie wenn Körper von ungleicher atomistischer Constitution nach veränderlichen Verhältnissen zur Bildung je eines und desselben Krystalls sich vereinigt hätten.

Soll man nun um der Ausnahmen willen die Regel aufgeben und Etwas als allgemein gültiges Gesetz formuliren, was die Regel als

¹⁾ Ich rechne dahin den Eisensalmiak: aus eisenchloridhaltiger Lösung krystallisirten Salmiak, in welchen Krystallen nach Geiger (Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem. III, S. 378) bis über 5 pCt. Eisenchlorid enthalten sein können. O. Lehmann hat (Zeitschr. f. Krystallogr. VIII, S. 438) diese Krystallisation unter dem Mikroskop beobachtet. Ich habe in meiner Sammlung stark — an verschiedenen Stellen ungleich intensiv — rothgelb gefärbte, etwas verzerrte und krummflächige Würfel bis von einigen mm. Kantenlänge. In dem Institut meines Collegen Rosenbusch gefertigte Dünnschliffe liessen die Substanz als isotrop erkennen; einzelne Partien bewirkten, ganz local, eine sehr schwache Aufhellung des dunklen Gesichtsfeldes bei gekreuzten Nicols. Aber die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigte auch in der Substanz zahllose mit Flüssigkeit erfüllte Hohlräume, die allerdings — bei der angewendeten Vergrößerung — nicht gerade da am Gedrängtesten zu sehen waren, wo die Färbung am Intensivsten war.

eine Möglichkeit aber auch nur als Eine von verschiedenen gleichberechtigten Möglichkeiten anerkennt? Das kann man, aber dann ist Das, was früher als Regel galt, des häufigsten Zutreffens desselben ungeachtet nicht mehr als solche gültig, und wenn man Alles als gesetzlich möglich hinstellt, giebt es zwar keine Ausnahmen mehr festzustellen oder zu deuten, aber der Reiz des Forschens wird dadurch nicht erhöht, das Vorschreiten der Forschung nicht gefördert. Und scheinbar unzweifelhafte Ausnahmen von einer Regel werden doch manchmal in überraschender Weise beseitigt; ich denke an die Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetz, welche Kohlenstoff, auch Bor und Silicium abgaben. — Danach kann es bedenklich erscheinen, Herrn Brügelmann zuzustimmen, wenn Dieser nach der Erwähnung früherer Ansichten und namentlich der in Scheerer's Lehre von der polymeren Isomorphie vorgebrachten, nach welchen atomistisch ungleich constituirte Substanzen (bez.-w. Atomgruppen) sich isomorph vertreten können sollen, und sich stützend auf seine eigenen Versuche sagt (C. B. S. 496): »Man wird nothwendig bei der Aufstellung von rationalen Mineralformeln, wo dies überhaupt möglich, wieder andere und zwar Scheerer's Gesichtspunkte zur Richtschnur nehmen müssen.«

Uebrigens thut Herr B. dem verstorbenen Th. Scheerer Unrecht, wenn er (a. e. a. O.) sagt, Denselben hätten für die Aufstellung seiner Lehre »nur Vermuthungen und Speculationen« zur Verfügung gestanden. In Scheerer's betreffenden Abhandlungen, namentlich auch in dem von Herrn B. citirten Aufsatz »Isomorphismus und polymerer Isomorphismus« (1850, aus dem Alten Handwörterb. d. Chem. IV, S. 149 ff.) findet sich blutwenig Speculation; es wird im Gegentheil (S. 171) erklärt, wenn es auch vor der Hand nicht glückte, zu einer klaren Anschauung von dem inneren Wesen der polymeren Isomorphie zu gelangen, so seien doch die für dieselbe sprechenden Thatsachen unabweisbar. Scheerer's Lehre war in ihrem Fundament wirklich der Ausdruck vermeintlicher Thatsachen: besonders auf Mineralvorkommnisse bezüglicher, die er für ächte Krystalle hielt und die nachher sicher als Pseudomorphosen erkannt wurden, ausserdem der damals angenommenen Atomgewichte. Eine neue Lehre stützte er auf Ausnahmen von der Regel, welche sich später als nur scheinbare erwiesen, und mit dem Wegfall dieser Ausnahmen fiel auch die auf sie gegründete Lehre.

Das Vorstehende war geschrieben, als mir die nur auf den ersten Aufsatz des Herrn Brügelmann Bezug nehmende Abhandlung von C. Marignac: *Sur une prétendue association par cristallisation de corps n'offrant aucune analogie de constitution atomique* (Archives des sciences physiques et naturelles, 3. période, XI, p. 399 ss.) bekannt wurde. Marignac ist auf einem anderen Wege: durch die Analyse der aus der

gemischten Lösung zweier atomistisch ungleich zusammengesetzten Salze sich ausscheidenden Krystalle zu dem Urtheil gekommen: Herrn B.'s Beobachtungen, so weit sie richtig seien, bestätigen nur die allgemein bekannte und anerkannte Thatsache, dass bei dem Auskrystallisiren eines Salzes aus einer andere Salze in erheblicher Menge enthaltenden Lösung die sich bildenden Krystalle nicht vollkommen rein sein können, sondern immer eine kleine Menge der fremdartigen Salze, von welcher Art auch die Natur der letzteren sei, mechanisch eingeschlossen enthalten. Es sei durch diese Beobachtungen Nichts gegeben, was die durch Mitscherlich aufgestellte Grundlehre des Isomorphismus irgend wie abändern oder erschüttern könne.

Heidelberg, im April 1884.

277. A. Ladenburg und L. Schrader: Ueber Isopropylpyridine.

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an eine Mittheilung über Propylpyridine, die der Eine von uns jüngst veröffentlichte, stellen wir hier auch einige Erfahrungen über Isopropylpyridine zusammen. — Darstellung und Reinigung derselben geschehen in gleicher Weise wie dort. Auch hier entstehen 2 isomere Verbindungen, von denen die niedriger siedende der γ -Reihe angehört, während die höher siedende Verbindung wahrscheinlich ein α -Körper ist.¹⁾

Der Siedepunkt des γ -Isopropylpyridins liegt bei 158° , es ist in Wasser schwer löslich, sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° : 0.9408.

Das Molekulargewicht aus der Dampfdichte berechnet führt zur Zahl 120.38, während die Theorie 121 verlangt. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	79.58	79.34 pCt.
H	9.23	9.09 »
N	11.66	11.57 »

Das Chlorhydrat bildet zerfliessliche Warzen, das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich und bisher nicht krystallisirt erhalten

¹⁾ Es ist dies wenigstens in der Aethylreihe so gut wie erwiesen, da dort bei der Oxydation eine Säure entsteht, deren Kupfersalz dem picolin-sauren Kupfer entspricht.