

Angewandt:	Gefunden:
Mn_3O_4	Mn_3O_4 ¹⁾
0.12785 g	0.1281 g
—	0.1279
—	0.1277
—	0.1282
—	0.1283
—	0.1276
—	0.1279
—	0.1281
—	0.1277

Die obigen Darlegungen dürften Hrn. Wieland wohl überzeugen, dass er sich Arbeit und Enttäuschung und mir die Widerlegung seiner Behauptungen erspart hätte, wenn er sich vorher mit mir in Verbindung gesetzt oder auch München mit Aachen auf kurze Zeit vertauscht hätte.

Aachen. Unorganisches Laboratorium der techn. Hochschule,
den 19. September 1884.

520. G. Brügelmann: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen.

(Eingegangen am 6. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Dritte Mittheilung ²⁾],

zugleich als Entgegnung auf die Artikel der Herren M. C. Marignac ³⁾, O. Lehmann ⁴⁾ und Hermann Kopp ⁵⁾.

Wie in den beiden früheren Mittheilungen (Mitth. 1, Chemisches Centralblatt 1882, No. 33, sowie diese Berichte XV, 1833, und Mitth. 2, Chemisches Centralblatt 1883, No. 30, 31 und 32) gezeigt worden ist, giebt es zwei Krystall-Hauptarten, nämlich einfache Krystalle aus reinen Verbindungen und combinirte Krystalle aus verschiedenen Verbindungen. Letztere wurden weiter eingetheilt in Misch- und Schicht-

¹⁾ Zur Ermittlung der Endreaktion ist Schwefelammonium ganz ungeeignet, da die Oxalsäure die Fällung als Sulfür sehr verzögert. Man verdampft am besten eine kleine Probe in einem Platintiegel und schmilzt mit etwas Kaliumcarbonat.

²⁾ Stark gekürzt; ungekürzt. als selbstständige Schrift, vom Verfasser (in Bonn) gratis zu beziehen.

³⁾ M. C. Marignac, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, troisième période, tome XI, p. 399 ff.

⁴⁾ O. Lehmann, Chem. Centralblatt 1883, 705 ff. und Groth's Zeitschrift f. Kryst. 8. 526 ff.

⁵⁾ Hermann Kopp, diese Berichte 17, 1105 ff.

(auch Combinationen beider¹⁾), sowie in chemisch-homogene und chemisch-inhomogene Krystalle. Von diesen Unterabtheilungen der combinirten Krystalle kommen, wenn es sich, wie im Verfolge der nunmehr vorzunehmenden Untersuchungen, um das Studium des Einflusses der Componenten auf die Eigenschaften des aus ihnen hervorgegangenen Mischkrystalles handelt, was sich von selbst versteht, nur chemisch-homogene Objecte in Betracht. Wie ebenfalls früher gezeigt wurde, entstehen dieselben in Lösungen, sobald die Abscheidung der Componenten gleichzeitig in einer für diese gesättigten Flüssigkeit bei der Sättigungstemperatur stattfindet, für Sublimationen und Schmelzen bei gleichzeitiger Erstarrung der Componenten. Kurzweg: **Das gemischte Krystallisiren findet ausnahmslos und ausschliesslich statt nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten** (Neues Grundgesetz von der gemischten Krystallisation). Daraus ergibt sich weiter, dass, während bei der Krystallisation aus Lösungen nur unter der eben angegebenen Bedingung homogene Krystalle entstehen (Sublimationen verhalten sich voraussichtlich ebenso), bei derjenigen von Schmelzen, wenn überhaupt gleichzeitige Krystallisation eintritt, und der Schmelzfluss durch und durch gleichartig gemischt ist, sich stets chemisch-homogene Objecte bilden müssen.

Da dieselben zudem in ganzen Serien, sowie oft in jedem Verhältniss gemischt zu erhalten sind, da sie für Lösungen und Sublimationen mitbeweisend sind, keine Analysen erfordern, sobald man nur bekannte Mengen anwendet, jedes Mischungsverhältniss zu jeder Zeit leicht wiederzuerhalten gestatten und endlich, vor Allem, die Unerlässlichkeit des gleichzeitigen Ueberganges direkt vor Augen führen, so wurden sie zunächst in den Kreis der Untersuchung gezogen. Sechs Beispiele der erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle²⁾. Sie zeigen eine Reihe von homogenen krystallisirten Mischungen aus den verschiedenst-constituirten anorganischen und organischen, sowie auch aus anorganischen mit organischen Verbindungen³⁾, welche sich ausnahmslos physikalisch und insbesondere optisch einheitlich verhalten.

Zahlen-Ermittelungen konnten nur für das specifische Gewicht vorgenommen werden; die übrigen physikalischen Constanten liessen sich nicht messen, sondern nur schätzen. Dabei ist aber zu bedenken, dass einerseits das specifische Gewicht die zugänglichste aller physi-

¹⁾ Ueber diese mehrfach missverständliche Eintheilung und besonders über den Unterschied zwischen »combinirten« und »gemischten« Krystallen, vergl. Mitth. 2 (Chem. Centralblatt 1883), Abschnitt 8.

²⁾ Die Tabelle des Originalen enthält 21 Beispiele.

³⁾ Beim Zusammenschmelzen von essigsauerm und salpetersauerm Natron entstehen bei unvorsichtigem, zu starkem Erhitzen leicht sehr heftige Verpuffungen; bei allmählichem nicht zu starkem Erhitzen dagegen resultirt ohne jede Gefahr eine klare Schmelze.

kalischen Constanten ist und somit nicht nur das umfassendste, sondern auch ein ausnehmend deutliches Bild der vorgegangenen Veränderungen liefert, und dass andererseits die Schätzung der übrigen physikalischen Constanten diese zur Behandlung der nachher beantworteten Specialfragen immer noch genau genug liefert.

Insbesondere ist bei den Mischungen aus regulären und nicht-regulären Körpern auch ohne Messung genau zu ersehen, ob die Mischung regulär oder nicht-regulär ist, d. h. auf das polarisirte Licht wirkt oder nicht, ein Umstand, welcher bei der Zusammenstellung der Versuche mit zur besonderen Beachtung gerade solcher Combinationen geführt hat ¹⁾.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes wurde besonders deshalb mit berücksichtigt, weil in ihr der unumstössliche Beweis dafür liegt, dass die Componenten wirklich gleichzeitig und nicht nacheinander erstarrt sind, also einheitliche Mischkrystalle bilden. Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung, sobald es sich nicht um die Prüfung einzelner Objekte, sondern, wie hier, krystallisirter Schmelzmassen handelt ²⁾.

Bei einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, also bei einheitlichem Schmelzpunkte gelangt nämlich die eine, schwerer schmelzbare Componente eben erst durch die andere leichter schmelzbare zur Verflüssigung; sie bleibt also nur so lange, d. h. bis zu dem Momente, flüssig, bis zu dem die leichter schmelzbare sich und sie im flüssigen Zustande erhält; mit anderen Worten, die Componenten werden gleichzeitig fest: Einheitlichem Schmelzpunkt entspricht demnach einheitlicher Erstarrungspunkt.

Die Combinationen wurden stets so gewählt, dass sie chemisch ganz verschieden constituirte Verbindungen repräsentiren, welche sich aber dennoch in keinem Falle chemisch beeinflussen können. Bei den anorganischen Mischungen wurde dies ganz allgemein durch die Wahl von Verbindungen mit verschiedenen Basen bei gleicher Säure, oder verschiedenen Säuren bei gleicher Base erreicht. Bei den organischen, sowie organisch-anorganischen Mischungen mussten vorher besondere Versuche zur Orientirung angestellt werden.

Von den das specifische Gewicht wiedergebenden Zahlenreihen entspricht bei allen Beispielen die zur Linken befindliche den gefundenen, und die zur rechten befindliche den (aus den Zahlen für die reinen Componenten) berechneten Werthen.

¹⁾ Ich machte schon am Schlusse von Mitth. 2 darauf aufmerksam, dass die Combinationen aus regulären und nicht-regulären Körpern besonders interessante Resultate liefern würden.

²⁾ Auch die bei den Mischungen im Vergleich zu den Componenten (oft stark) geänderten Härte- und Elasticitäts-Grade sind aus demselben Grunde höchst beachtenswerth.

Von den das Mischungs-Verhältniss bedeutenden Zahlen entspricht jedesmal die Reihe links auch der in der Aufschrift links stehenden Substanz, die Reihe rechts auch der in der Aufschrift rechts stehenden Substanz.

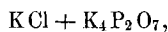
Die die einzelnen Spalten der Tabelle kennzeichnenden Aufschriften sind Abkürzungen von M.-V. für Mischungs-Verhältniss, spec. Gew. Gef. und Ber. für specifisches Gewicht, Gefunden und Berechnet, von Pol. für Polarisation und von Schmp. für Schmelzpunkt ¹⁾.

I.				
KCl + PbCl ₂ ,				
Chlorkalium und Chlorblei.				
M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.93	—		
18 + 2	2.15	2.33	} Null	} Weiter unter demjenigen des KCl
16 + 4	2.31	2.73		
14 + 6	2.48	3.12		
12 + 8	2.70	3.52		
10 + 10	2.98	3.91		
8 + 12	3.37	4.31		
6 + 14	3.71	5.69	} Spur	
4 + 16	4.38	5.09		
2 + 18	4.91	5.49	Deutl.	
20	5.88	—	Stark	

II.				
NaCl + BaCl ₂ ,				
Kochsalz und Chlorbaryum.				
M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	2.23	—		
18 + 2	2.24	2.40	} Null	} Weiter unter demjenigen des BaCl ₂
16 + 4	2.40	2.57		
14 + 6	2.43	2.74		
12 + 8	2.64	2.91		
10 + 10	2.79	3.08		
8 + 12	2.91	3.24		
6 + 14	3.14	3.41	} Spur	
4 + 16	3.35	3.58		
2 + 18	3.53	3.75	Deutl.	
20	3.92	—	Deutl.	

¹⁾ Näheres über die Ausführung der Versuche enthält die Original-Mittheilung.

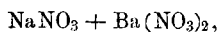
III.



Chlorkalium und pyrophosphorsaures Kali.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.93	—	Null	
18 + 2	2.00	1.97	} Spur	} Weiter unter demjenigen des $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
16 + 4	2.05	2.01		
14 + 6	2.05	2.05		
12 + 8	2.11	2.09		
10 + 10	2.18	2.13		
8 + 12	2.19	2.17		
6 + 14	2.22	2.21	} Schwach	
4 + 16	2.35	2.25		
2 + 18	2.31	2.29		
20	2.33	—	Deutl.	

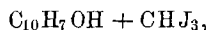
IV.



Natron-Salpeter und salpetersaurer Baryt.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.
20	2.24	—	
18 + 2	2.28	2.34	} Deutlich, doch allmählich schwächer in der Richtung
16 + 4	2.39	2.44	
14 + 6	2.44	2.54	
12 + 8	2.50	2.64	
10 + 10	2.57	2.73	
8 + 12	2.69	2.82	
6 + 14	2.77	2.92	} ↓
4 + 16	2.98	3.02	
2 + 18	3.03	3.12	
20	3.22	—	Null

V.

 β -Naphtol und Jodoform.

M.-V.	Spec. Gew. Gef.	Spec. Gew. Ber.	Pol.	Schmp.
20	1.23	—		122°
18 + 2	1.37	1.52	} Deutlich	—
16 + 4	1.44	1.81		
14 + 6	1.58	2.10		
12 + 8	1.73	2.39		
10 + 10	1.82	2.66		
8 + 12	2.15	2.95		
6 + 14	2.45	3.24	} Bei 102° Alles geschmolzen	—
4 + 16	2.89	3.52		
2 + 18	3.38	3.81		
20	4.09	—		119°

VI.

$C_2H_3NaO_2 + NaNO_3$,
Essigsäures Natron und Natronsalpeter.

M.-V.	Spec. Gew.	Spec. Gew.	Pol.	Schmp.
	Gef.	Ber.		
20	1.53	—	Stark	319 ⁰
18 + 2	—	—	—	—
16 + 4	—	—	—	—
14 + 6	—	—	—	—
12 + 8	—	—	—	Bei 100 ⁰
10 + 10	1.75	1.89	Deutlich	} Alles geschmolzen
8 + 12	—	—	—	
6 + 14	—	—	—	
4 + 16	—	—	—	
2 + 18	—	—	—	
20	2.25	—	Deutlich	310—330 ⁰

Aus der Betrachtung der Tabelle folgt zunächst als allgemeinstes Ergebniss die ausnahmslose Bestätigung derjenigen Sätze, welche ich in meinen beiden früheren Mittheilungen aufgestellt und als neues Grundgesetz von der gemischten Krystallisation zusammengefasst habe in die Worte: **Das gemischte Krystallisiren findet, auch für die verschiedenst constituirten Verbindungen und in veränderlichen Mengen, statt, nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand, oder, was dasselbe, nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten.**

Weiter aber führen die erhaltenen Zahlen noch zur Aufstellung folgender Regeln:

Regel 1. Mischkrystalle haben meist ein anderes, und soweit sich dies nach den erhaltenen Zahlen beurtheilen lässt, fast ausnahmslos geringeres, oft bedeutend geringeres specifisches Gewicht, als es den Componenten in demselben Mischungsverhältniss der Rechnung nach entspricht.

Regel 2. Die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften von Mischkrystallen stehen in keinem einfachen Verhältnisse zu deren Zusammensetzung; das specifische Gewicht liegt zwar nie ausserhalb desjenigen der Endglieder, für die übrigen physikalischen Constanten ist dies jedoch nicht immer der Fall ¹⁾.

Regel 3. Der Schmelzpunkt von Gemischen liegt unter demjenigen der schwerer, oder bei mehr als zwei Componenten am schwersten

¹⁾ Vergl. hierzu die »Resultate« von Andreas Foek in Groth's Zeitschr. für Kryst. IV (1880), S. 607 und 608.

schmelzbaren Componente, eine Erscheinung, welche schon früher an anorganischen und organischen Schmelzgemischen vielfach beobachtet worden ist. —

Ganz allgemein zeigen die aus verschiedenen Componenten in allen möglichen Verhältnissen hergestellten Mischkrystalle rücksichtlich ihrer physikalischen und krystallographischen Eigenschaften in der Richtung von einer Componente zur anderen keine mit der Zusammensetzung fortschreitende gleichmässige, wohl aber eine allmähliche Aenderung, derart, dass von der einen reinen Componente ausgegangen, deren Eigenschaften nach und nach im Sinne complicirter, und für die einzelnen Eigenschaften nicht mit Nothwendigkeit parallel laufender Curven, in diejenige der anderen Componente übergehen. Die Mischkrystalle können dabei in das System der in ihnen in geringerer Menge vorhandenen Componente gehören (Beispiel: $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$, eine Mischung, welche schon bei dem Verhältniss $16 \text{ PbCl}_2 + 4 \text{ NaCl}$ regulär krystallisirt), und die Grenze, bei der der Uebergang von einem in das andere System stattfindet, braucht keineswegs etwa mit der aus gleichen Gewichtstheilen beider Componenten in der Mitte liegenden Mischung zusammenzufallen, sondern kann sich mehr oder weniger von dieser Mittellage entfernen (Beispiel: wiederum $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$); in der That findet eine solche Entfernung auch bezüglich des spec. Gew. und der übrigen physikalischen Constanten so gut wie immer statt.

Ausser der Bestätigung des Grundgesetzes und der Ableitung der eben aufgestellten, dann nochmals in kurzer Zusammenfassung reproducirten drei Regeln liefert die Betrachtung der Tabelle noch eine grössere Reihe neuer Beispiele von Poly- und Iso-Polymorphie.

Das reguläre KCl bildet z. B. gemischte Krystalle mit dem rhombischen PbCl_2 ; weiter krystallisirt, von den hier in allen Verhältnissen möglichen Mischungen, ein Theil regulär, ein anderer nicht-regulär, und zwar rhombisch, da reines geschmolzenes PbCl_2 gleichfalls rhombisch angenommen werden muss.¹⁾ Die keineswegs gleich-constituirten Verbindungen KCl und PbCl_2 sind also isodimorph, denn sie vermögen sowohl regulär, wie rhombisch aufzutreten.

Bereits eingangs wurde erwähnt, entscheidende Schmelzversuche seien allgemein, und daher auch für Lösungs- und Sublimations-Versuche beweisend, und sie sind es in der That, denn wenn zwei oder mehr Verbindungen im Schmelzflusse gemischt krystallisiren können, aus einer Lösung oder durch Sublimation aber nicht (Beispiel: Jodoform und Benzoesäure, welche in allen drei Aggregatzuständen zu existiren vermögen), so ist damit, da ihre chemische Natur dem gemischten Krystallisiren im Einen Falle, also überhaupt, kein Hinderniss in den Weg stellt, für die anderen Fälle mit erwiesen, dass

¹⁾ Vergl. die Original-Mittheilung S. 20 u. 21

es nur physikalische, und zwar die gefundenen physikalischen Bedingungen sein können, welche das Zusammentreten zu einheitlichen Krystallen reguliren; wenn also verschiedene Verbindungen unter den Einen Verhältnissen nicht gemischt krystallisiren, so folgt daraus nicht, dass sie überhaupt, und etwa auf Grund ihrer chemischen Constitution, nicht gemischt krystallisiren können.

Das Misslingen der Versuche der Herren Marignac und Kopp beweist somit durchaus nicht, dass chemisch-ungleich-constituirten Verbindungen die Fähigkeit des gemischten Krystallisirens überhaupt abgeht, sondern nur, dass unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, die betreffenden Verbindungen eben nicht gemischt krystallisirt sind.

Der Auffassung des Hrn. Lehmann, Lösung und Mischung seien dasselbe, Schmelzen seien also z. B. stets einer und derselben Natur, kann ich nicht beistimmen; denn Mischungen verhalten sich rücksichtlich des vorhandenen einheitlichen, d. h. gemeinschaftlichen Schmelz- und Erstarrungspunktes eben physikalisch-einheitlich, Lösungen dagegen nicht, insofern die Verflüssigungs- oder Erstarrungspunkte des gelösten und lösenden Körpers stets mehr oder weniger auseinander liegen, womit also ein gesondertes, auf einander folgendes und einer physikalischen Bindung daher nicht entsprechendes Festwerden verbunden ist. Eine Unterscheidung von Mischung (Schmelzung) und Lösung ist also sachlich begründet, da bei jener die physikalische Bindung auch über den flüssigen Zustand hinaus fortdauert, bei dieser mit dem Festwerden dagegen aufhört. Worin die eigentliche Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens beruht, und warum bestimmte Körper sich grade als Mischung, andere grade als Lösung verhalten, ist freilich vorerst nicht zu sagen, das Vorhandensein der Erscheinung aber nicht wegzuleugnen.¹⁾ Ich muss demgemäss meine früher (Mitthlg. 2, Chem. Centralbl. 1883, 473) gegebene Eintheilung des Gesamtgebietes in Lösungen und Mischungen beibehalten.

Auf die Auslassungen der Herren Marignac, Lehmann und Kopp näher einzugehen²⁾, ist übrigens um so weniger nöthig, als

¹⁾ Eine und dieselbe Flüssigkeit könnte sich übrigens einmal als Lösung, das anderemal als Mischung verhalten und zwar zunächst als Lösung, wenn bei sinkender Temperatur der gelöste Körper für sich zur Abscheidung gelangt, als Mischung aber, wenn bei der Erstarrungstemperatur des lösenden Mediums von dem gelösten noch mehr oder weniger sich mit im flüssigen Zustande befindet; denn sobald das lösende, für sich bei niedriger Temperatur flüssige Medium fest wird, muss auch das gelöste, welches für sich ja nur in höherer Temperatur flüssig zu sein vermag, mit fest werden.

²⁾ Im Originale findet sich dennoch eine speciellere Entgegnung auf die Ausstellungen genannter Herren, um durch die wiederholte Besprechung der betreffenden wichtigen Punkte diese in ein womöglich noch helleres Licht zu stellen als bisher.

diese Auslassungen in meinen früheren Mittheilungen bereits eine vorgreifende Beantwortung erfahren haben, und zwar um so entschiedener, als nun auch homogene Mischkrystalle in grosser Zahl zu meinen Gunsten sprechen.

Zu der Bemerkung des Hrn. Hermann Kopp aber (vgl. diese Berichte 17, 1105), meine Sache enthalte »nur meiner Ansicht nach neue Folgerungen, weil doch Hauptsächliches derselben als ein Wiederaufblühen der Lehre R. Hermann's von der Heteromerie oder dem heteromeren Isomorphismus (Jahresbericht für Chemie 1847 und 1848, 1149) anzusehen ist, für Anderes Andere die Priorität beanspruchen könnten«, habe ich noch Einiges zu sagen, und zwar zunächst, dass ich diese Aeusserung als, wie sich sogleich ergeben wird, mit den Thatsachen in direktem Widerspruche stehend, auf's Entschiedenste zurückweise.

Es ist mir niemals in den Sinn gekommen (und meine entsprechenden Citate und Aeusserungen in Mitthlg. 1 und 2 beweisen dies), den Nachweis von der Möglichkeit des gemischten Krystallisirens ungleich constituirter Verbindungen überhaupt, als mein Eigenthum auszugeben, und hierin wende ich mich auch an Hrn. Lehmann, der seine betreffenden Beobachtungen als von mir nicht genügend beachtet glaubt. Das, was ich aber als meine Entdeckung ausgegeben habe, und wofür ich die Priorität voll beanspruche, das ist die Thatsache, dass **das gemischte Krystallisiren, auch für Verbindungen von der ungleichartigsten atomistischen Constitution und in veränderlichen Mengen, stattfindet nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand.**

Ob man wie bisher, ohne inneren Zusammenhang, eine Reihe von zudem spärlichen Thatsachen anführt, oder sie einem einheitlichen, in dem Wesen der Erscheinungen begründeten Gesichtspunkte unterordnet, der wiederum, seine Richtigkeit zeigend, zur weitgehendsten Vermehrung der schon bestehenden Thatsachen führt, das ist doch, und zwar so handgreiflich wie möglich, zweierlei.

Dieser einheitliche, vollkommen neue Gesichtspunkt ist aber **das Princip von der Gleichzeitigkeit der Krystallisation**, welches ich an die Spitze aller meiner Betrachtungen gestellt habe, und aus dem sich umgekehrt sämmtliche daran geknüpften Folgerungen mit Nothwendigkeit ergeben haben.

Das Princip von der Gleichzeitigkeit, und die Unerlässlichkeit eines gleichzeitigen Ueberganges, wenn gemischte Krystallisation stattfinden soll, sowie das ausnahmslose Auftreten gemischter Krystallisation, sobald gleichzeitiger Uebergang (und selbstverständlich überhaupt Krystallisation) eintritt, ist vor mir von Niemand, also auch nicht von Hermann, weder aufgestellt, noch auch nur gestreift worden.

Nach Hermann's Ansicht (vgl. Jahresbericht für Chemie 1847 und 1848, 1149) können überhaupt »alle Körper von gleicher Krystallform — die Natur, Anzahl und Gruppierung ihrer Atome mag noch so verschieden sein — nach Art isomorpher Körper zusammenkrystallisiren, wenn sie nur den erforderlichen Grad von Molekular-Anziehung haben.« Hermann zieht also in der Gleichheit der Krystallform der reinen Componenten die Grenzen, innerhalb deren das gemischte Krystallisiren möglich sein soll, und denkt keineswegs an die fundamentale Bedeutung der Gleichzeitigkeit des Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand. Während für mich hierin allein das Maassgebende besteht, die Form (und Zusammensetzung) aber gar nicht in Betracht kommt, verlegt Hermann gerade umgekehrt den Ausgangs- und Schwerpunkt seiner Betrachtungen in die Gleichheit der Krystallform.

»Für Anderes könnten«, nach Hrn. Kopp, »Andere die Priorität beanspruchen.« Wenn Andere auf anderem Wege zu denselben Special-Folgerungen gelangt sind wie ich, so benimmt mir dies durchaus nicht die Berechtigung, die sich aus meinem Gesetze direkt ergebenden Folgerungen eben als solche hinzustellen; die etwaige Priorität Anderer wird damit ebenso wenig angetastet wie bestritten, auch wenn die Nennung der betreffenden Autoren unterbleibt. Sollte Hr. Kopp aber an diesem letzteren Umstande Anstoss genommen haben, so ist es um so unbegreiflicher, warum er selbst, statt die bewussten Autoren zu nennen, dieselben nur unter dem unbestimmten Collectiv-Namen der »Anderen« citirt.

Auch aus dem sich noch anschliessenden auf's Allgemeinste gehaltenen Rückblick auf die Entwicklung der Lehre von der gemischten Krystallisation und die damit gewonnene Einsicht in die Abhängigkeit der Form vom Stoff geht die Eigenthümlichkeit der von mir entwickelten Sätze hervor.

Um folgerichtig zu verfahren, musste man, nachdem Mischkrystalle überhaupt als existenzfähig erkannt waren, zur Beurtheilung des ganzen in Betracht kommenden Gebietes, folgende vier Combinationen, welche sämmtliche möglichen Gruppierungen einschliessen, in Betracht ziehen, nämlich die Combinationen:

- 1) von gleich-constituirten Körpern bei gleichzeitiger Krystallisation,
- 2) von gleich-constituirten Körpern bei ungleichzeitiger Krystallisation,

3) von ungleich-constituirten Körpern bei gleichzeitiger Krystallisation,

4) von ungleich-constituirten Körpern bei ungleichzeitiger Krystallisation.

Von diesen vier möglichen Fällen hat man aber bis zu meinen Veröffentlichungen nur 1 und 2 berücksichtigt¹⁾, ohne indessen an das Ausschlaggebende der Gleichzeitigkeit der Krystallisation zu denken, während die Fälle 3 und 4, von denen übrigens 4 — wie auch 2 — wegen Mangels gleichzeitiger Krystallisation von vornherein jede Versuchs-Perspective ausschliessen, unbeachtet blieben. Auf dem Boden dieser einseitigen, weil die physikalischen Verhältnisse vernachlässigenden Betrachtungsweise, mussten nothwendig auch einseitige Schlüsse sich bilden, welche in der, auf eine ausschliesslich chemische Auffassung gegründeten Lehre E. Mitscherlich's von der Isomorphie verkörpert sind. Erst durch die Prüfung der einzelnen Erscheinungen unter Beobachtung der Beiden erwähnten Möglichkeiten, Fälle 1 und 3, konnte auch der Einfluss der physikalischen Momente auf das gemischte Krystallisiren im rechten Lichte erscheinen, einem Lichte, welches die gemischten Krystalle aus chemisch gleich-constituirten Verbindungen nur als einen Specialfall der, durch das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation zusammengefassten Erscheinungen kennzeichnet. Die Beobachtungen Mitscherlich's und seiner Nachfolger waren richtig, die Folgerungen dagegen mussten falsch und einseitig ausfallen, weil man nur einseitig beobachtet und gerade die wesentlichsten, nämlich die physikalischen Einflüsse, übersehen hatte. —

Wenn man nunmehr die Weiterentwicklung der Frage nach der Abhängigkeit der (Krystall-)Form vom Stoffe charakterisiren will, so können es nur zwei von einander deutlich verschiedene Richtungen sein, in welchen diese Weiterentwicklung erfolgen muss:

Die eine Richtung wird in der Aufgabe bestehen zu untersuchen, wie sich ein und derselbe Körper unter gleichen physikalischen, aber geänderten chemischen Bedingungen verhält, oder, wenn man ihm, specieller ausgedrückt, bestimmte Atome oder Atomgruppen von bestimmtem Werthe entzieht und dafür andere von ebenfalls bestimmtem Werthe, ohne den Körper sonst zu ändern, wieder einfügt. Der hierhergehörige Kreis von Erscheinungen, und überhaupt die ganze Betrachtungsweise, ist zuerst bekanntlich von P. Groth gekennzeichnet und in das Wort »Morphotropie« zusammengefasst worden.

¹⁾ Auf Fall 1 stützt sich die Lehre Mitscherlich's, auf Fall 2 stützen sich Versuche Rammelsberg's (Pogg., Ann. 91, 321) und Mosheim's (Verhandlungen des naturhist. Ver. d. preuss. Rheinlande, IX. Jahrgang).

Die andere Richtung wird umgekehrt in der Aufgabe bestehen zu untersuchen, wie sich ein und derselbe Körper unter gleichen chemischen aber geänderten physikalischen Bedingungen verhält. Die vielseitigste Behandlungsweise dieser zweiten Richtung aber besteht in dem Studium des Verhaltens der verschiedenen Verbindungen beim gemischten Krystallisiren, einem Studium, welches nunmehr an der Hand eines bis ins Kleinste hinein sicher orientirenden Gesetzes mit Erfolg in systematischer Weise betrieben werden kann.

Um die hier vorgenommene Definirung der Frage nach der Abhängigkeit der Form vom Stoff in ganz allgemeiner Weise durchzuführen, muss man übrigens noch die amorphen Körper in Betracht ziehen. Nach meiner Auffassung und nach den erhaltenen Versuchsergebnissen besteht nämlich zwischen krystallisirten und amorphen Mischungen, wenn man sie zunächst, und nur von diesem Gesichtspunkte aus, als physikalische Bindungen betrachtet, kein Unterschied. Sowohl im einen wie im andern Falle vermögen sich chemisch-gleich oder chemisch-ungleich constituirte Körper mechanisch anzuziehen und Mischungen zu bilden, deren wechselnder Gehalt an verschiedenen Verbindungen bedingt wird durch die das Zusammentreten zur Mischung allein regelnden in Mittheilung 1 und 2, sowie in Vorstehendem eingehend geschilderten Löslichkeits- und Erstarrungs-Verhältnisse.

Als das Wesentliche an den hier betrachteten Erscheinungen erweist sich also das Bestehen der physikalischen Bindung, während das Auftreten einer solchen Mischung in Krystallform erst in zweiter Linie in Betracht kommt. Hätte man diese Sachlage schon früher erkannt, so würde man, (zumal dessen eingedenk, dass bei amorphen Mischungen dem Glase ¹⁾, oder amorphen Legirungen z. B., beziehungsweise verschieden constituirte Verbindungen oder verschiedenwerthige Atome zu einer physikalischen, sich einheitlich verhaltenden, aber doch keine chemische Verbindung darstellenden Masse zusammentreten können), von vornherein die HAUPTERSCHEINUNG, die eigentliche Ursache zur Bindung, in die rein mechanisch wirkenden Anziehungskräfte, nicht aber in die chemisch gleiche oder ähnliche Beschaffenheit und in das Auftreten der Verbindungen in Krystallform verlegt haben und würde nicht durch die Verwechslung von Haupt- und Nebensache in die Irre gerathen sein. Krystallform und etwa vorhandene gleiche Constitution sind nicht die Ursache für das Entstehen einer

¹⁾ Hier ist daran zu erinnern, dass die gewöhnlichen Gläser aus Silicaten von schwankender Zusammensetzung bestehen, und dass die für die Zwecke der qualitativen Analyse hergestellten Phosphorsalz- und Borax-Perlen ebenfalls Gläser sind, mit denen die verschiedensten, ganz anders constituirten Verbindungen einheitlich-amorph und wieder als Glas erstarren können.

physikalischen Bindung, sondern nur Begleiterscheinungen, welche naturgemäss in Folge ihres sekundären Charakters nicht zur Aufstellung eines die Einzelheiten ausnahmslos beherrschenden Gesetzes führen konnten.

Das Zustandekommen der physikalischen Bindung ist auf Anziehungskräfte als Ursache zurückzuführen, die Krystallisation dagegen nur eine aus orientirenden oder richtenden Kräften hervorgehende, das Zusammentreten zur physikalischen Bindung ebenso wenig regelnde, wie durch die Qualität des Stoffes geregelt werdende Begleiterscheinung, welche also erst zum Ausdrucke kommen kann, wenn vorher die physikalische Bindung schon eingetreten ist ¹⁾.

Kurz lässt sich daher die Entstehung physikalischer Bindungen ganz allgemein mit folgenden Worten wiedergeben.

Die physikalische Bindung findet, wie für gasförmige und flüssige, so auch für feste, gleichviel ob krystallisirte oder amorphe Verbindungen, nur auf Grund der molekularen Anziehungskräfte statt; insbesondere geschieht diese Bindung bei festen, amorphen oder krystallisirten, gleich- oder ungleich-constituirten Körpern, in durch die Löslichkeits- und Erstarrungs-Verhältnisse geregelten wechselnden Mengen, nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustande in den festen, oder, wenn man die zwischen festen Stoffen allein, z. B. durch Druck hervorgerufene Bindung noch mit einschliessen will: Nach Maassgabe gleichzeitig eintretender Bindung (Anziehung) der Componenten.

Auch dieser die Allgemeinheit umfassende Satz ist, soweit er die Gleichzeitigkeit der Abscheidung betrifft, wie das die betreffenden Sonder-Erscheinungen der Krystallisation umschliessende Grundgesetz von der gemischten Krystallisation, und aus denselben, in der zweiten und der vorliegenden Mittheilung eingehend entwickelten Gründen a priori gültig und mag kurz als »Satz von der physikalischen Bindung« bezeichnet werden.

Die Aufnahme der amorphen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, und der damit erlangte Ausblick auf die quantitative Seite der Entstehung der physikalischen Bindungen ihrem ganzen Umfange nach, hat erst in vorliegender dritter Mittheilung stattgefunden. Der Mittelpunkt dieses neuen weiter streichenden Gesichts-

¹⁾ Belege für die Richtigkeit dieser Auffassung bilden die bekannten Beispiele der Krystallisation innerhalb fester Körper, wie Verwandlung von amorphem Eisen in krystallisirtes, in Folge lang andauernder Erschütterung; Verwandlung von monosymmetrischem in rhombischen Schwefel und umgekehrt; Verwandlung von rhombischem in tetragonales Nickelsulfat.

kreises besteht in dem eben gegebenen »Satz von der physikalischen Bindung«, welcher also das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation als besonderen Fall mit einschliesst. Wie dieses eine Orientirung in dem Gebiete der Erscheinungen des gemischten Krystallisirens ermöglicht, so jener eine solche in dem Gesamtgebiete der, die Vorgänge der gemischten Krystallisation mit einschliessenden physikalischen Bindungen fester Stoffe.

Bonn, 10. September 1884, Laboratorium des Verfassers.

521. Oscar Jacobsen: Bromsubstitutionsprodukte des Orthoxylols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 22. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Halogensubstitutionsprodukten des Orthoxylols sind bisher nur solche dargestellt worden, bei welchen die Substitution in den Seitenketten stattgefunden hat¹⁾. Die folgende Mittheilung bezieht sich auf die beim Bromiren des Orthoxylols in der Kälte entstehenden, im Benzolring substituirten Bromderivate.

Monobromorthoxylol.

Als ich käufliches Orthoxylol in der Kälte unter Zusatz von Jod mit der berechneten Menge Brom behandelte und das in gewöhnlicher Weise gereinigte Produkt der Destillation unterwarf, resultirte wesentlich eine constant bei 214^o siedende Flüssigkeit. Nach ihrem Bromgehalt (gefunden 43.34 pCt. und 43.27 pCt. Brom anstatt 43.24 pCt.) musste sie ein Monobromderivat oder ein Gemenge verschiedener Monobromderivate sein. Die Leichtigkeit, mit der sie sich auf einen anscheinend ganz constanten Siedepunkt bringen liess, sprach für die Einheitlichkeit der Substanz. Um diese ausser Zweifel zu stellen, wurde die Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Dabei ergab sich aber, dass, während die ursprüngliche Flüssigkeit selbst bei — 20^o flüssig blieb, der bis zuletzt ungelöst bleibende Antheil schon bei — 10 bis — 15^o kry-

¹⁾ Orthoxylylchlorid und Orthoxylylenchlorid: Rayman, diese Berichte X, 95; Orthoxylylbromid und Orthoxylylenbromid: Radziszewski und Wispeck, diese Berichte XV, 1747.