



*Charles Marignac*

## JEAN-CHARLES GALISSARD DE MARIGNAC.

SEIN LEBEN UND SEINE WERKE.

VON

E. A D O R.

Jean-Charles Galissard de Marignac wurde am 24. April 1817 zu Genf geboren. Er stammte aus einer vornehmen Familie des Languedoc, welche sich im achtzehnten Jahrhundert in die Mauern der genannten Stadt geflüchtet hatte <sup>1)</sup>.

Mütterlicherseits war er der Neffe eines hochverdienten Gelehrten, Augustin Le Royer's. Dieser bewohnte ebenso wie die Familie Marignac ein Haus, in dem er eine im besten Ruf stehende Apotheke besass. Le Royer genoss eines wohlverdienten Rufes als Chemiker und Physiologe; sein Laboratorium bildete einen Versammlungsort der hervorragendsten Gelehrten des damaligen Genf, welche hier die bei ihren wissenschaftlichen Untersuchungen gesammelten Erfahrungen austauschten. Prevost, De Candolle, Dr. Gosse brachten viele Stunden in der bescheidenen Wohnung der Rues-Basses zu, in welcher Jean-Baptiste Dumas, der spätere ständige Secretair der Akademie der Wissenschaften, damals seine ersten Studien machte. Man begreift, welche Anziehungskraft eine solche wissenschaftliche Atmosphäre auf einen gut begabten jungen Mann ausüben musste. Dumas hat die Erinnerung daran niemals verloren, er erhielt dieselbe frisch bis an sein Lebensende und ermüdete nicht in Lobeserhebungen über das, was er den Rathschlägen und Belehrungen dieses Vereins hervorragender Männer sowohl als auch Frau von Marignac verdankte, welch' letztere er als seine zweite Mutter betrachtete.

<sup>1)</sup> Die Familie Marignac stammt von einem gewissen Pierre Galissard, Herrn des Besitzthums Marignac bei Vézenobres im Languedoc, dessen gleichnamiger Sohn, der von Alais nach Genf übersiedelte, hier im Jahre 1793 das Bürgerrecht erwarb.

Frühzeitig zeigte Charles Marignac Neigung für die Mathematik, welche seinem klaren und methodischen Geiste zusagte. Nachdem er in seiner Vaterstadt die Vorlesungen an der Akademie gehört hatte, trat er in die polytechnische Schule zu Paris; zwei Jahre später, 1835, verliess er dieselbe mit dem ersten Rang. Von 1837 bis 1839 studirte er an der École des Mines und wurde mit wissenschaftlichen Missionen nach Schweden, Norwegen, Dänemark und Deutschland betraut. Er machte hier die Bekanntschaft von Berzelius, Liebig, Wöhler und Anderen.

Indessen fühlte sich der junge Ingenieur mehr und mehr zum Studium der Chemie hingezogen; er brachte den Winter des Jahres 1840 in Giessen in Liebig's Laboratorium zu. Die französische Regierung wollte jedoch nicht, dass ein Gelehrter, der sich schon durch ein so glänzendes Auftreten bekannt gemacht hatte, ausser Landes ginge. Brongniart suchte ihn in Deutschland auf und bot ihm eine Anstellung in der Manufactur von Sèvres an Stelle von Malaguti an. Diese sehr begehrte Stellung war nur eine erste Stufe zu hohen Aemtern <sup>1)</sup>, aber Marignac hatte sie nur 6 Monate inne. Genf, welches die Verdienste des früheren Studenten der Akademie nicht vergessen hatte, rief ihn in seine Mauern zurück, indem es ihm den bis dahin von Delaplanche innegehabten Lehrstuhl für Chemie anbot. Das angebotene Gehalt war bescheiden, sehr bescheiden, die Stellung auch nur eine bescheidene. Marignac zauderte nicht; indem er ohne Bedauern auf eine Zukunft verzichtete, die sich glänzend anliess, zog er den Auszeichnungen, welche ihn im fremden Lande erwarteten, das Amt eines einfachen Professors in seiner Vaterstadt vor. Er zeigte sich treu den Grundsätzen des Pflichtbewusstseins und der Selbstlosigkeit, welche ihn während seiner ganzen Laufbahn geleitet haben.

Er wurde im Jahre 1841 zum Professor der Chemie, dazu 1845 zum Professor der Mineralogie ernannt und lehrte ohne Unterbrechung bis zum Ende des Jahres 1878, wo sein Gesundheitszustand ihn zwang, seine Entlassung zu nehmen. Ausser seinen Vorlesungsstunden arbeitete er ohne Ruhe und Rast in seinem Laboratorium, ohne sich um die mittelmässige Einrichtung der Räume, noch um ihre Feuchtigkeit, noch um das oft unzureichende Licht zu kümmern.

Als er sich im Jahre 1845 verheirathete <sup>2)</sup>, war er kaum dazu zu bewegen, sich einige Tage lang aus seinem Laboratorium zu ent-

<sup>1)</sup> Dumas hatte ihm vorgeschlagen, an seiner Stelle die Vorlesung über Analyse und Metallurgie an der École centrale abzuhalten.

<sup>2)</sup> Er heirathete im Jahre 1845 Marie Dominicé, mit der er fünf Kinder hatte, von denen eines im frühen Alter starb. Edouard, sein zweiter Sohn, geboren 1849, trat in die École polytechnique ein und starb während seiner Studienzeit 1871.

fernen; jeden Morgen nahm er ein kleines Brödchen mit, das in Eile verzehrt wurde, da er sich nicht entschliessen konnte, seine Arbeiten mitten am Tage zu unterbrechen. Eine Menge von Instrumenten bezahlt er aus seiner Tasche; die Laboratoriumskosten bestreitet er allein. Nichts vermag ihn von seinen geduldigen Forschungen abzulenken. Er möchte von Allen ignoriert und vergessen sein und dennoch vergisst man ihn so wenig, dass Arago ihm im Jahre 1841 namens der Akademie der Wissenschaften schrieb und um seine Mitwirkung bei der Feststellung der Zusammensetzung der Luft bat.

Auch Frankreich erkannte das Verdienst seines Schülers an, denn es gewährte ihm später (1886) den Titel eines correspondirenden Mitglieds des Instituts. Aber die Thätigkeit Marignac's trug in seinem Vaterlande ihre Früchte. Während eines Zeitraums von 31 Jahren gehörte er dem Redactionscomité der Bibliothèque universelle, der Archives des sciences physiques et naturelles an und war mehrmals Dekan der Faculté des Sciences, doch hat er es stets abgelehnt, zum Rector der Akademie ernannt zu werden. Er hatte eine Scheu vor Allem, was die Blicke hätte auf ihn ziehen können.

Als im Jahre 1873 die Akademie von Genf in eine Universität umgewandelt wurde, musste er jenes alte Laboratorium verlassen, in dem seine schönsten Arbeitsjahre verflossen waren. Nicht ohne Bedauern nahm er Abschied von jener erbärmlichen, im Kellergeschoß vergrabenen Küche, düster am hellen Tage, mit ihren Retorten aus Steingut oder Glas, welche ihr das Ansehen einer alchymistischen Werkstätte verliehen <sup>1)</sup>. Noch fünf Jahre lang setzte er seine Lehrthätigkeit fort, dann aber, nachdem er alle Mühe auf die Erbauung und Einrichtung neuer Laboratorien verwendet hatte, fand er, dass es Zeit sei, dass Jüngere seinen Platz einnehmen.

Er erkannte die Nothwendigkeit, dass der Professor sich im Laboratorium mit den Studenten beschäftigen müsse, und seine Schüchternheit schreckte davor zurück; die organische Chemie in ihrer unaufhörlichen Entwicklung war ihm nicht mehr sehr vertraut, er hatte sich schon seit 1874 für die organische Chemie von seinem Schwiegersohn und für Analyse und chemisch-physiologische Chemie von Hrn. D. Monnier vertreten lassen; jedesmal, wenn er nach den Ferien seine Vorlesungen wieder aufnahm, empfand er beim Lesen derselben eine grössere Erregung, wahrscheinlich eine Folge der Krankheit, welche ihr Werk begann, und ein leises Zittern der Hände, das sich aus derselben Ursache einstellte, behinderte ihn, vor allem aber wollte er seine ganze Zeit seinen Untersuchungen widmen.

<sup>1)</sup> Journal de Genève, 17. April 1894.

Im Jahre 1878 reichte er dem Staatsrath seine Entlassung ein und verfolgte dann seine Arbeiten in einem Laboratorium, das er sich in seinem Hause in der Rue Senebier eingerichtet hatte. Er verlebte hier noch schöne Stunden und beendete wichtige Arbeiten, aber die Krankheit, welche ihn hinraffen sollte, liess ihn bald ihre ersten ernstesten Anfälle spüren.

Seine körperlichen Leiden ertrug Marignac mit Tapferkeit, wer aber vermag zu ergründen, welchen moralischen Qualen er unterworfen war, denn er bewahrte bis zum Ende seine volle und klare Geisteskraft.

Der Tod, den er schliesslich so sehr herbeigewünscht hatte, setzte am 15. April 1894 seiner schmerzreichen Gefangenschaft endlich ein Ziel.

Wenn Marignac eine tiefe Spur im Reiche der Wissenschaft hinterlassen hat, so hinterlässt er eine nicht minder tiefe im Herzen aller, die ihm nahe gestanden haben. Dieser sanfte und schweigsame Mann verstand es so gut, sich verständlich zu machen, Liebe und Achtung zu erwecken! Er besass neben den seltensten Geistesgaben jene noch seltenere Tugend, die duftende Blume der Bescheidenheit.

Die Ehrenbezeugungen, welche er so wenig suchte, wurden ihm dennoch in grosser Zahl zu Theil. Die Universitäten von Heidelberg und Basel ernannten ihn zum Doctor der Medicin, er war Ritter des Ordens von Sanct Mauricius und Sanct Lazarus, auswärtiges Mitglied der Royal Society von London, Ehrenmitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft u. s. w. Doch hat er bei zwei verschiedenen Gelegenheiten Einspruch erhoben, als seine Freunde Schritte thun wollten, um zu veranlassen, dass ihm die Ehrenlegion verliehen werde. Wir kennen eine gewisse Schublade, in welche er mit unverhohlener Verachtung alle diese so wenig von ihm begehrten Auszeichnungen aufhob. Nur zwei von ihnen schienen ihm eine gewisse Genugthuung zu gewähren: die grosse Davy-Medaille, welche ihm die Royal Society von London im Jahre 1886 zuertheilte, und die Friedensklasse des Ordens Pour le Mérite von Preussen, welche der Kaiser ihm 1888 verlieh.

Aber ausser dieser Bescheidenheit, welche seiner Erscheinung einen so grossen Reiz verlieh, besass Marignac eine andere nicht minder schätzenswerthe Eigenschaft: die wissenschaftliche Rechtchaffenheit. Diese wissenschaftliche Rechtlichkeit war die Folge seiner moralischen Redlichkeit, welche selbst in den Handlungen seines Privatlebens die höchste Liebe, die grösste Geduld in der Erfüllung seiner Pflichten bedingte. Marignac besass, wie man sehr richtig von ihm gesagt hat, Ruhe in der Kraft, und welches Maass, welchen Tact, welche Mässigung! Oft, wenn wir seine Betrachtungen über öffentliche Angelegenheiten hörten, haben wir diesen klaren, duldsamen

Geist bewundert; er hat nie ein öffentliches Amt bekleiden wollen, dazu hätte er sich in den Vordergrund stellen, aus der heiteren Sphäre, welche der Gelehrte sich geschaffen hatte, heraustreten müssen, aber hat er nicht durch seinen Unterricht und seine wissenschaftliche Laufbahn seinem Lande Dienste von allergrösstem Werth geleistet?

Was Marignac's Vorlesungen betrifft, so haben Andere dieselben schon besser beschrieben, als wir es zu thun vermöchten. Einer seiner früheren Schüler erklärte, dass er nach Verlauf von vierzig Jahren noch eine lebendige und begeisterte Erinnerung an diesen in seiner Kraft und Klarheit bewundernswerthen Unterricht bewahrt habe.

Wenn man einen Blick auf die zahlreichen Arbeiten wirft, welche Marignac während der fünfundvierzig Jahre seiner wissenschaftlichen Thätigkeit veröffentlicht hat, so entdeckt man sehr bald, dass er stets dasselbe Ziel verfolgt hat mit einer gleichbleibenden und merkwürdigen Energie.

Nach Beendigung seiner einzigen Untersuchungen in der organischen Chemie, nämlich über die Phtalsäure und über die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin, die er wahrscheinlich unter Liebig's Einfluss und in dessen Giessener Laboratorium unternommen hatte, beginnt er nach seiner Uebersiedelung nach Genf im Jahre 1842 jene Reihe von Arbeiten, welche seinen universellen Ruf begründet haben. Er publicirt seine erste Abhandlung über die Atomgewichte; diese Untersuchungen unternahm er in der Absicht, sich Rechenschaft über die grössere oder geringere Genauigkeit der Prout'schen Hypothese abzulegen, einer Hypothese, die er ohne tiefgehende Prüfung weder annehmen noch verwerfen will, die ihn aber durch ihre theoretische und praktische Einfachheit verführt. So sagt er in einer seiner Publicationen: »Die Wissenschaft gewinnt mehr bei der Demonstration einer alten Theorie, welche jedoch nur auf Hypothesen beruht, als bei der Aufstellung einer neuen Theorie, falls diese nicht selbst auf strengen Beweisen basirt ist.« Marignac selbst betrachtete diese erste Arbeit über die Atomgewichte des Chlors, des Kaliums und des Silbers als den Ausgangspunkt seiner Forschungen, wie daraus hervorgeht, dass er in der bibliographischen Notiz, welche bei Gelegenheit der Züricher Ausstellung über die Originaluntersuchungen der Genfer Gelehrten veröffentlicht wurde, es absichtlich unterliess, seine vorhergehenden Arbeiten anzugeben.

Die ganze wissenschaftliche Thätigkeit Marignac's war diesem Ziele zugewandt: Die Atomgewichte mit der grösstmöglichen Genauigkeit festzustellen; fast alle Arbeiten sind entweder direct oder indirect darauf gerichtet, sei es dass er sich mit unbestrittener Competenz mit krystallographischen Untersuchungen beschäftigt, welche die Aufindung neuer Beweise zur Stütze der Mitscherlich'schen Theorie

des Isomorphismus bezweckten, um von da aus zu der Feststellung der Formeln für eine Reihe von Verbindungen, wie Kieselsäure, Titansäure, Wolframsäure, Zirkon u. s. w. zu gelangen (dies ist auch der Ausgangspunkt seiner wichtigen Untersuchungen über die Fluorsilicate, Fluorwolframate, Fluorzirkonate, Fluorstannate etc.); sei es, dass er sich mit der Zusammensetzung gewisser Substanzen und mit der Diffusion von Salzlösungen beschäftigt, welche Probleme ihn nebenbei in Anspruch nahmen. Aber das Hauptziel, welches er verfolgte, war, die Bedingungen festzustellen, unter welchen man reine Substanzen erhalten kann. Sei es endlich, dass er mit seiner bekannten Geduld und Energie seine Untersuchungen über die seltenen Erden verfolgte, welche nur eine Fortsetzung der von ihm ausgeführten Bestimmung der Atomgewichte des Ceriums, Lanthans und Didyms darstellen und welche Saint-Claire Deville »die Arbeit eines erfahrenen Benedictiners« genannt hat; fast seine letzte Arbeit hatte die Revision einiger Atomgewichte, von Wismuth, Mangan, Zink und Magnesium zum Gegenstande (1883).

Seine ausgedehnten Arbeiten über die specifische Wärme von Salzlösungen (1871—1873) sind in der Absicht unternommen worden, stöchiometrische Beziehungen aufzufinden. Nur seine mineralogischen Arbeiten, seine Abhandlung über das Ozon, diejenige über das Foucault'sche Pendel und über die Schwefelsäure und ihre Hydrate beziehen sich nicht auf das von ihm verfolgte Ziel, und die letztgenannte Untersuchung hängt sogar noch in gewissem Grade damit zusammen, denn er brauchte für seine Studien über die latente Verdampfungswärme reines Schwefelsäuremonohydrat.

Marignac erhielt sich überall auf dem Laufenden, und er mit seinem offenen und weiten Blick befand sich unter den ersten Chemikern französischer Zunge, welche die neue, auf den Atomgewichten aufgebaute chemische Bezeichnungsweise annahmen (1865). Er interessirte sich lebhaft für die grossen Discussionen, welche über die Dissociation im Allgemeinen und über die Avogadro'sche Theorie ausgefochten wurden; die letztere verfocht er und unterstützte sie durch seine Untersuchungen (Abhandlung über die latente Verdampfungswärme des Salmiaks). Es muss hier hervorgehoben werden, dass Marignac seinen Berechnungen der Atomgewichte stets den Sauerstoff zu Grunde gelegt hat, den er anfangs nach Berzelius gleich 100 setzte, später gleich 16, und dass er noch in seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand im Jahre 1883 mit Kraft und Klarheit die Vortheile auseinandergesetzt hat, welche die Zugrundelegung des Sauerstoffs vor derjenigen des Wasserstoffs voraus hat, eine Anschauung, die heute fast von allen Chemikern getheilt wird.

Berzelius schreibt ihm am Schluss eines Briefes: »Ich wiederhole meine Bitte, Sie möchten der Wissenschaft den grossen Dienst

erweisen, die Atomgewichte aller einfachen Stoffe in derselben gewissenhaften Art zu prüfen, welche die von Ihnen bis jetzt bereits mitgetheilten Bestimmungen charakterisirt, eine Arbeit, für deren Ausführung ich Niemand kenne, der durch das, was er schon publicirt hat, sich so des allgemeinen Vertrauens würdig erwiesen hätte wie Sie.

Marignac hat die Atomgewichte von 28 oder, wenn man sein Gadolinium hinzurechnet, von 29 Elementen bestimmt, und man kann zu diesen noch den Sauerstoff hinzufügen, welcher die Grundlage aller Rechnungen bildet. Diese Elemente sind in alphabetischer Reihenfolge:

Baryum	Kalium	Stickstoff
Blei	Kobalt	Strontium
Brom	Kohlenstoff	Tantal
Calcium	Lanthan	Terbium
Cer	Magnesium	Titan
Chlor	Mangan	Wismuth
Didym	Nickel	Ytterbium
Erbium	Niob	Zink
Gadolinium	Silber	Zirkonium
Jod	Silicium	

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Marignac stets allein gearbeitet hat, ohne Mitarbeiter, ohne Assistenten, selbst ohne Laboratoriumsdiener, und es ist staunenswerth, dass er unter diesen Bedingungen eine so grosse Anzahl von Arbeiten mit jener Gewissenhaftigkeit und jener Genauigkeit, welche das höchste Siegel aller seiner Untersuchungen bilden, hat zu Ende führen können. Mit der gleichen Sorgfalt führte er sowohl grosse als kleine Forschungen aus, sowohl die wichtigen als die von ganz localem Interesse, wie es uns seine Analysen der organischen Bestandtheile des Wassers der Rhone und des Genfer See's beweisen, Bestandtheile, die sich durch Kaliumpermanganat quantitativ bestimmen lassen; diese Untersuchung beschäftigte ihn in den Jahren 1882 bis 1884. Nicht zufrieden damit, tägliche Bestimmungen auszuführen, stellte er eine Menge von Controlversuchen an, indem er mit allen möglichen Mitteln reines Wasser herstellte und die Bedingungen fixirte, welche man innehalten muss, um die grösstmögliche Genauigkeit zu erzielen.

Gedenken wir endlich noch seiner kritischen Notizen, welche er mit unfehlbarem Wissen und grosser Klarheit abfasste und in zahlreichen Abhandlungen niederlegte, welche in den Archives des sciences physiques et naturelles veröffentlicht wurden, und gehen wir nun zu einer kurzen Analyse seiner hauptsächlichsten Arbeiten über.

Diejenigen, welche sich auf die organische Chemie beziehen, datiren vom Jahre 1841 und wurden offenbar unter dem Einfluss des



Semesters, welches er in Giessen in Liebig's Laboratorium zugebracht hatte, unternommen. Er studirte die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin<sup>1)</sup> und auf Phtalsäure<sup>2)</sup>.

In seiner Arbeit über die Naphtalinsäure (Phtalsäure) hebt Marignac den Einfluss des Wassers in der Constitution der Säuren hervor, er studirt das Säurehydrat, die Salze, das Anhydrid, er behandelt die Einwirkung des Ammoniaks auf diesen letzteren Körper und zeigt, dass man hierbei nicht das Ammoniaksalz der Naphtalinsäure, sondern das Naphtalamid (Phtalaminsäure) erhält, welches Salze bildet und sich bei 120° unter Verlust von Wasser in Naphtalimid (Phtalimid), eine neutrale Substanz, umwandelt.

Er zeigt, dass das Naphtalinsäureanhydrid leicht in der Hitze Wasser aufnimmt, und es erschien natürlich, sagt er, zu glauben, dass unter dem gleichzeitigen Einfluss von Wasser und Ammoniak dieser Körper in das Ammoniaksalz der Naphtalinsäure übergehen werde. Er zeigt jedoch, dass das nicht der Fall ist, dass vielmehr die Reaction in wässriger Lösung vor sich geht, ohne dass das Wasser dabei eine Rolle spielt, und dass sich Naphtalimid bildet. Er sieht in dieser Thatsache ein schlagendes Beispiel zur Stütze des Gesetzes über die Substitutionen und der Typentheorie und zeigt an einem andern Beispiel, demjenigen der Bildung von oxygenisirtem Wasser aus Barymsuperoxyd und Salzsäure, dass man mit Hülfe der Substitutionstheorie den gewaltigen Einfluss des *Statu nascendi* der Körper verstehen kann.

Schönbein hat das Ozon entdeckt, er hat die Identität des elektrischen Ozons mit dem Ozon Volta's und dem chemischen Ozon ausser Zweifel gesetzt, aber er glaubte, es sei eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs, denn es war ihm nicht gelungen, es ohne Gegenwart von Wasser zu erhalten; dennoch war es verschieden von dem oxydirten Wasser Thénard's. Er hat keine Wahl getroffen zwischen den beiden Hypothesen: das Ozon enthält mehr Sauerstoff als das oxydirte Wasser, oder: das Ozon ist eine isomere Modification des Wasserstoffsuperoxyds. Marignac gebührt die Ehre, im Jahre 1845 nachgewiesen zu haben, dass das Ozon keinen Wasserstoff enthält<sup>3)</sup>.

Nach verschiedenen Versuchen, in denen er unter anderm beweist, dass der Stickstoff sich bei der Entstehung des Ozons nicht betheiligt, stellte er in Gemeinschaft mit A. de la Rive Ozon mittels der Entladungen der Elektrisirmaschine dar und zeigte, dass wenn man Luft einer Reihe von Entladungen unterwirft, sei es dass dieselbe in einer

<sup>1)</sup> Bibl. univ. 1841, 32, 312 u. 328. Ann. d. Chem. 38, 1.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. 1841, 36, 370.

<sup>3)</sup> Bibl. univ. Archives de l'électricité, 1845, 5, 5.

Aufeinanderfolge schwacher Funken oder besonders in einem continuirlichen und unsichtbaren Strom bestehe, Ozon gebildet wird, ohne dass die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist, und dass das Ozon sich auch mit der grössten Leichtigkeit in vollständig trockenem und reinem Sauerstoff bildet; er nahm an, der Sauerstoff sei unter gewissen Bedingungen befähigt, eine eigenthümliche Veränderung zu erleiden, welche seine chemischen Affinitäten erhöhe.

Es ist bekannt, dass der Genfer L. Soret<sup>1)</sup> im Jahre 1867 nachgewiesen hat, dass die Dichte des Ozons ein und ein halb mal so gross ist, wie die des Sauerstoffs, und dass man seine Molekel als aus drei Atomen dieses Gases gebildet ansehen muss.

Ausser diesen Untersuchungen hat Marignac zahlreiche mineralogische Mittheilungen während der Jahre 1840—1851 veröffentlicht. Wir beschränken uns darauf, dieselben in dem bibliographischen Verzeichniss aufzuführen, welches sich am Schluss dieser Biographie findet. Er liebte es, während seiner Ferien entweder mit seiner Familie oder mit seinem ausgezeichneten und gelehrten Freunde, Hrn. Des Cloiseaux, zu Fuss, die Schweizer Berge zu durchstreifen und von diesen Ausflügen Mineralien mitzubringen, welche er dann gern analysirte. Später, hauptsächlich von 1855—1865, veröffentlichte er zahlreiche und wichtige Notizen über die Krystallformen verschiedener chemischer Verbindungen.

Er führte auch einige Untersuchungen über die Temperatur des Wassers im spheröidalen Zustande und über die Leuchtkraft der Flammen aus und gab eine Methode zur Analyse der Borate und der Fluor-Borverbindungen etc.

Doch wir müssen eilen, um zu dem zu gelangen, was das Ziel seines Lebens ausmachte: Die Bestimmung der Aequivalent- und Atomgewichte der einfachen Körper und seine stöchiometrischen Untersuchungen.

Nachdem Marignac die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen gesucht und in drei vollkommen übereinstimmenden Versuchen als Aequivalent des Chlors die Zahl 450<sup>2)</sup> gefunden hatte, während man bis dahin das Gewicht zu 442.65 annahm, entschloss er sich, die Prout'sche Hypothese, nach welcher die Atomgewichte aller Körper einfache Multipla des kleinsten von ihnen, des Wasserstoffs, sind, einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Die Arbeiten Dumas' über die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs hatten die Aufmerksamkeit der Chemiker von neuem auf diese Frage gelenkt, und von allen einfachen Körpern war das

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Arch. des sc. phys. et nat. 1867, 30, 306.

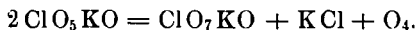
<sup>2)</sup> Nach den damals nach Dumas' Vorgang angenommenen Zahlen verbinden sich 100 Theile Sauerstoff mit 12.48 Theilen Wasserstoff.

Chlor dasjenige, dessen Atomgewicht mit Sicherheit zu kennen von der grössten Wichtigkeit war, denn wenn dieses einmal bestimmt war, so konnten die Atomgewichte der meisten Metalle mit Leichtigkeit und Genauigkeit daraus berechnet werden.

Marignac<sup>1)</sup> arbeitete nach der Methode von Berzelius, welche in Folgendem besteht: 1. Man bestimmt das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums, indem man feststellt, wie gross die Menge Sauerstoff ist, welche das Kaliumchlorat verliert, wenn es sich durch Einwirkung von Wärme in Chlorkalium verwandelt; dazu kommt noch die Erhitzung des überchlorsauren Kalis. 2. Bestimmung des Aequivalentgewichts des Chlorsilbers durch Ermittlung der Menge von Chlorsilber, welche sich aus einer gegebenen Gewichtsmenge Chlorkalium durch doppelte Umsetzung bildet. 3. Analyse des Chlorsilbers. Mit Hilfe der obigen Daten berechnet man die Aequivalentgewichte des Chlors, des Silbers und des Kaliums.

Marignac erkannte, dass es unklug wäre, ein Aequivalentgewicht nach einer einzigen Methode feststellen zu wollen, auch kündigt er schon in seiner ersten Mittheilung an, dass er die begonnenen Versuche über die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure wiederholen und mit allen zu Gebote stehenden Mitteln versuchen werde, zu einer Feststellung des Atomgewichts des Chlors zu gelangen und von diesem aus zu denjenigen der Metalle.

Die Chemiker der Gegenwart können ihm das Zeugniß ausstellen, dass seine Anstrengungen keine vergeblichen gewesen sind und dass es ihm durch seine Gewissenhaftigkeit, durch seine bis zur äussersten Vorsicht getriebene Genauigkeit, durch seine unerschöpfliche Geduld, durch sein erfinderisches Genie in der Variirung der Methoden gelungen ist, trotz der Schwierigkeiten des Gegenstandes und trotz der mangelhaften Hilfsmittel, welche ein Laboratorium im Jahre 1842 bot, indem er die Aequivalentgewichte einer grossen Anzahl einfacher Körper feststellte, die Grundlagen der chemischen Wissenschaft aufgebaut zu haben; das wird sein unvergänglicher Ruhmestitel bleiben. Graham hatte für die Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze die folgende Gleichung vorgeschlagen:



Marignac<sup>2)</sup> studirt diese Reaction im Jahre 1843 und findet, dass der Vorgang in drei verschiedenen Phasen verläuft.

In der ersten Phase bildet sich reichlich überchlorsaures Salz; sie ist beendet, wenn das Chlorat 4.5 pCt. Sauerstoff verloren hat. In der zweiten vollendet sich die Zersetzung des Chlorats, es entwickelt sich wiederum Sauerstoff; in der dritten Periode endlich zer-

<sup>1)</sup> Bibl. univ. 40, 1842, 145.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. 45, 1843, 347.

setzt sich das überchlorsaure Salz in Chlorid und Sauerstoff. Es lässt sich also keine Zersetzungsgleichung aufstellen.

Kaliumbromat und Kaliumjodat verhalten sich nicht in der gleichen Weise, es bildet sich in keinem Moment überbromsaures oder überjodsaures Kalium.

Das Resultat der Untersuchungen von Marignac war das folgende:

Das Kaliumchlorat entwickelt 39.161 pCt. (Marignac) an Sauerstoff, 39.15 pCt. (Berzelius), woraus sich das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums zu 932.14 (Marignac), 932.568 (Berzelius) ergibt.

Das überchlorsaure Kalium entwickelt 46.187 pCt. Sauerstoff, während das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums zu 932.14 angenommen 46.185 pCt. Sauerstoff in dem überchlorsauren Salz verlangen würde.

Die Beziehung des Chlorsilbers auf 100 Gewichtstheile Chlorkalium ergibt die Zahl 192.26, nach Berzelius 192.32, woraus sich bei Zugrundelegung des für Chlorkalium gefundenen Aequivalentgewichts von 932.14 als Aequivalent des Chlorsilbers 1792.13 ergibt, nach Berzelius 1794.259.

Die Analyse des Chlorsilbers ergab 132.74 pCt. Silber, nach Berzelius 132.75; wenn man von dem Aequivalentgewicht 132.75 für das Chlorsilber ausgeht und das Verhältniss 1792.13:100 annimmt, so findet man die folgenden Atomgewichte:

	Marignac	Berzelius
Chlor . . .	442.13	442.651,
Silber . . .	1350.00	1351.607,
Kalium . . .	490.01	489.916.

Pelouze gab Marignac ein bequemes Mittel an, um die Genauigkeit der Aequivalentgewichte des Chlorsilbers und des Kaliums zu prüfen, welches darin besteht, dass man die ihren Aequivalenten proportionalen Mengen Silber und Chlorkalium genau abwägt, darauf das Silber in Salpetersäure löst, das Chlorkalium zusetzt und untersucht, ob nach dem Ausfällen des Chlorsilbers die Flüssigkeit weder durch Chlorkalium noch durch Silbernitrat getrübt wird. Ist das der Fall, so bestimmt man mittels titrirter Lösungen, wieviel Silbernitrat oder Chlorkalium man hinzufügen muss, um die Ausfällung zu vollständigen.

Diese Prüfung führte Marignac<sup>1)</sup> mit der sorgfältigsten Genauigkeit aus und fand, nachdem er die mittleren gefundenen Werthe durch Berücksichtigung des Gewichts der bei den Wägungen verdrängten Luft corrigirt hatte<sup>2)</sup>, dass 100 Theile Silber durch

<sup>1)</sup> Bibl. univ. 46, 1843, 350.

<sup>2)</sup> Er führte diese Correction stets aus.

69.098 Theile Chlorkalium gefällt werden, während Marignac's erste Untersuchungen die Zahl 69.047 ergeben hatten. Diese minimale Abweichung veranlasste ihn, seine ersten Versuche wieder aufzunehmen, und er fand nun, dass 100 Theile Silber 132.854 Theile Chlorsilber ergeben.

Daraus berechnen sich folgende Gewichtsmengen:

Silber . . . . .	1349.01,
Kalium . . . . .	488.94,
Chlor . . . . .	443.20.

Da er aber diese Zahlen noch mehr sicherstellen wollte, so analysirte er chloresures Silber, welches er durch Auflösen von Silbercarbonat in Chlorsäure erhalten hatte; die letztere bereitete er aus Kaliumchlorat und Kieselfluorwasserstoffsäure; auch liess er direct Chlor auf Silberoxyd oder Silbercarbonat einwirken, welches in Wasser suspendirt war. So erhielt er als Aequivalentgewicht des Chlorsilbers die Zahl 1792.06, während er bei der doppelten Umsetzung zwischen Chlorkalium und Silbernitrat 1792.13 gefunden hatte.

In derselben Abhandlung berichtet er über Untersuchungen zur Feststellung des Aequivalentgewichts des Broms. Er führte dieselben nach vier Methoden aus:

1. Bestimmung des durch Bromkalium gefällten Silbers.
2. Analyse des Bromsilbers.
3. Analyse des Bromkaliums.
4. Analyse des bromsauren Silbers.

Die ersten beiden Methoden liefern genaue Resultate und zwar 999.60 und 999.30 als Aequivalentgewicht des Broms; die dritte gestattet wegen der Verbrennungen nicht mit grossen Substanzmengen zu arbeiten, sie ergab 999.98; die vierte Methode endlich ergibt schlechte Resultate, weil es unmöglich ist, das Silberbromat vollständig zu trocknen.

Das Aequivalentgewicht des Jods ist geprüft worden durch Bestimmung der Quantität Silber, welche durch Jodkalium gefällt wird, und durch die Analyse des Jodsilbers.

Da das Kaliumjodat beim Erhitzen Jod verliert, so konnte es nicht analysirt werden. Die erste Methode giebt als Aequivalentgewicht des Jods 1585.61, die zweite 1585.54.

Um das Aequivalentgewicht des Stickstoffs zu bestimmen, wendet Marignac drei Methoden an. 1. Analyse des Silbernitrats. 2. Fällung des Silbernitrats durch Chlorkalium. 3. Fällung des Silbers durch Chlorammonium. Er erhält nach der

ersten Methode:	175.07	}	175.25,
zweiten	» 175.37		
dritten	» 175.31		

glaubt jedoch, dass die erste Methode mehr Vertrauen verdient als die beiden andern. Dumas und Boussignault hatten 175.82 und Swanberg 174.38 durch Analyse des Bleinitrats gefunden.

Berzelius hatte das Aequivalentgewicht des Calciums zu 256.02 bestimmt, indem er durch ein gegebenes Gewicht Chlorcalcium Chlorsilber niederschlug. Erdmann und Marchand hatten 250 gefunden, indem sie Calciumcarbonat analysirten. Marignac hat das Chlorcalcium analysirt und fand 251.3, eine Zahl, welche er übrigens nicht als definitiv betrachtet, da er fand, dass man beim Chlorcalcium keine exacten Analysen ausführen kann. Berzelius<sup>1)</sup> fand um dieselbe Zeit aus dem Calciumsulfat, das er aus einer bekannten Gewichtsmenge ungelöschten Kalks gewann, die Zahl 251.9.

Am Schluss seiner Untersuchungen nimmt Marignac an, der Versuchsfehler könne bis zu  $\frac{1}{1000}$  des Aequivalentwerthes betragen, und glaubt demgemäss, seine Resultate befänden sich mit Ausnahme des Werthes für das Chlor nicht im Widerspruch mit dem Prout'schen Gesetz; er schlägt daher vor anzunehmen, dass bei einigen Körpern das Aequivalentgewicht ein Multiplum des halben Wasserstoffäquivalents sei.

Da Gerhardt<sup>2)</sup> von neuem für das Atomgewicht des Chlors die Zahl 450, also ein genaues Multiplum des Atomgewichts des Wasserstoffs ( $36 \times 12.5$ ) gefunden hatte, so unterwirft Marignac<sup>3)</sup> seine Arbeitsmethode einer strengen Kritik und widerspricht seinen Resultaten in einer entschiedenen Art, er führt die Analysen des Silberacetats und des Chlorbleis von neuem aus, er wandelt eine bestimmte Gewichtsmenge Chlorblei in Chlorsilber um und findet als Aequivalentgewicht des Bleis 1293.27, während sich bei Annahme der Zahl 450 statt 443.20 für Chlor das Aequivalentgewicht des Bleis zu 1318.24 ergeben würde; Berzelius hatte 1294.5 gefunden; er ist nicht der Ansicht, dass seine Analysen dazu dienen könnten, ein Atomgewicht mit Genauigkeit zu bestimmen, doch seien sie hinreichend genau, um die Zahl 450 als Aequivalentgewicht des Chlors mit voller Sicherheit zu widerlegen.

Marignac<sup>4)</sup> kritisirt auch Strecker<sup>5)</sup>, welcher, ohne irgend welche neuen Versuche über die Atomgewichte des Silbers und des Kohlenstoffs anzustellen, indem er sich der von Liebig und Redtenbacher gefundenen Zahlen bedient und die Gleichungen, welche aus ihren Analysen hervorgehen, combinirt, daraus nach der analytischen Methode der kleinsten Quadrate die Werthe für die Unbekannten

1) Ann. d. Chem. 46.

2) Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 8. Decbr. 1845.

3) Bibl. univ. Archives 1846, 1, 53.

4) Ann. d. Chem. 59.

5) Bibl. univ. Archives 1846, 3, 269.

ableitet, welche am besten mit den Beobachtungen übereinstimmen. Er weist ohne Mühe nach, dass die Ungenauigkeit der Analysen nicht von Wägefehlern herrührt, welche in entgegengesetztem Sinne auftreten können, sondern dass die Ursache in den chemischen Methoden selbst liegt, welche unvollkommen sind, indem bei ihnen die Fehler stets nach derselben Seite hin liegen, und auf welche man daher die Methode der kleinsten Quadrate nicht anwenden könne. Er beweist seine Behauptung, indem er (1844) die Versuche von Liebig und Redtenbacher (Erhitzen organischer Silbersalze) wiederholt und findet anfangs dieselben Zahlen; als er aber den Versuch in einer Röhre ausführt und dafür Sorge trägt, die beim Erhitzen gebildeten Gase zu filtriren, indem er sie durch eine Lage schwammigen Silbers leitet, findet er, dass das Silberacetat im Mittel nicht 64.62 pCt. sondern 64.664 pCt. Silber enthält, woraus folgt, dass bei den früheren Versuchen ein mechanisches Mitreissen von Salzpartikeln während des Erhitzens stattgefunden hatte. Diese Analysen gestatten nun das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs zu 74.97 (oder 11.997 wenn  $0 = 16$  ist) zu berechnen, während drei Jahre früher Dumas und Stas 74.98 oder 11.998 ( $0 = 16$ ) dafür gefunden hatten. Dieses war die erste Bestätigung ihrer Resultate.

In zwei Abhandlungen lässt Marignac alles, was bis dahin (1846) über die Beziehungen publicirt ist, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der zusammengesetzten Körper hestehen können, durch das Sieb seiner bündigen Kritik und seines mit unfehlbarem Wissen gepaarten gesunden Menschenverstandes hindurch passiren. Er prüft und kritisirt die Arbeiten, welche über die Dichten und die Siedepunkte organischer Verbindungen ausgeführt sind. Marignac schliesst damit, dass er sagt, der Siedepunkt sei mehr von der elementaren Zusammensetzung einer Verbindung als von ihrer rationellen Constitution abhängig und könne daher nicht dazu dienen, diese letztere zu ermitteln, aber er unterstützt Schröder gegen Kopp, indem er sagt, um die Siedepunkte der organischen Substanzen zu vergleichen, müsse man allen Formeln zuertheilen, welche vier Volumen Dampf entsprechen.

Er nimmt an, dass Beziehungen zwischen den Siedepunkten der organischen Verbindungen und ihrer chemischen Zusammensetzung bestehen, doch sei es noch nicht gestattet, diese Beziehungen in positiver Weise festzustellen. Die gegebenen Formeln sind empirische Formeln, aber die empirischen Formeln können im allgemeinen einen zweifachen Nutzen gewähren, erstens einen wissenschaftlichen, denn sie stellen eine Beziehung zwischen zwei Klassen verschiedener Phänomene dar, ohne jedoch die Ursache dieser Abhängigkeit zu erklären, sie gewähren aber ferner hauptsächlich einen praktischen Nutzen, da eine empirische Formel dazu dient, nach einer gewissen

Anzahl von Versuchen die Resultate zu berechnen, welche sich bei andern analogen Versuchen ergeben müssen. Niemand würde sich mit dem Vertrauen auf die berechneten Werthe begnügen und man bedient sich derselben nur, um Beobachtungen zu corrigiren, man muss daher auf die experimentelle Methode zurückkommen und die Entdeckung der rationellen Gesetzmässigkeiten verfolgen. Welches auch die Kräfte sein mögen, sagt er, welche den gegenseitigen Abstand der Atome von einander in den einfachen Körpern bestimmen, es ist jedenfalls unmöglich, dass bei der Verbindung zweier einfacher Körper die Entfernung der zusammengesetzten Atome nicht von der bei dem Vorgang der Verbindung entwickelten Wärmemenge beeinflusst sein sollte. Das Verhältniss zwischen den specifischen Wärmen der Elemente und derjenigen der Verbindung muss auch in Betracht gezogen werden. Die Entfernung der Atome in einem Körper ist in der That eine, wahrscheinlich complexe, Function der Anziehungs- und Abstossungskräfte, welche entweder von den materiellen Theilchen oder von der freien oder gebundenen Wärmeenergie, welche ihnen innewohnt, ausgehen. Es ist unmöglich, die Art dieser Function im Voraus feststellen zu wollen, man wird dazu nur durch ein systematisches Studium aller der Umstände, welche die Entfernung der Atome verändern können, gelangen.

Marignac, welcher sich schon im Jahre 1840 auf der École des Mines mit dem Cer beschäftigt hatte, indem er versuchte, die drei Oxyde desselben, welche im Cerit enthalten sind, von einander zu trennen<sup>1)</sup>, widmete diesem Element ein ganzes Jahr. Die Arbeit sollte ursprünglich eine beiläufige sein, da aber sein wissenschaftliches Gewissen niemals mit den erzielten Producten zufrieden war und er keine begonnene Arbeit unvollendet lassen wollte, auf deren Weiterführung Andere verzichtet haben würden, so kämpfte er gegen die Schwierigkeiten, versuchte alle Methoden und erhielt endlich Producte, welche ihm dazu dienten, die Atomgewichte des Cers, Lanthans und Didyms festzustellen.

Mosander hatte den Weg gezeigt, auf welchem das Oxyd des Cers am leichtesten rein zu erhalten ist, man muss jedoch dazu das Auflösen und Glühen sehr oft wiederholen. Er erhielt bei der Analyse des Cersulfats mittels Chlorbaryum das Aequivalentgewicht 590.2.

Er hatte zuvörderst das Chlorbaryum studirt im Hinblick auf seine Beschäftigung mit der Ermittlung der Aequivalentgewichte, er hatte erkannt, dass man dasselbe vollkommen trocknen kann, ohne dass es sich zersetzt, und hatte als Aequivalent des Baryums die Zahl 856.77 gefunden, eine Zahl, welche genau mit dem mittleren

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 8, 1848, 265 und 11, 1849, 21.



Werth der vorher von Berzelius einerseits und von Pelouze andererseits erhaltenen Resultate übereinstimmt.

Da aber das Baryumsulfat fast immer Spuren der Oxyde des Cers zurückhält und andererseits das Baryumsulfat bei Gegenwart von Cersalzen etwas löslich ist, so bediente sich Marignac der Methode, welche er dem Gang der Versuche von Gay-Lussac über das Silber nachbildete, nämlich der reciproken Fällungen. Er wägt ungefähr äquivalente Mengen Cersulfat und Baryumchlorid ab, vermischt die Lösungen bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure und fügt titrirte Lösungen derselben Salze bis zur vollständigen Ausfällung hinzu. Diese Methode ergab ihm als Aequivalentgewicht des Cers 590.8 und er schätzt den Versuchsfehler auf nicht mehr als zwei Einheiten. Beringer hatte 576.97 gefunden, Rammelsberg 572.8 und Hermann 575.

Das Aequivalentgewicht des Lanthans wurde im Mittel zu 588 gefunden, später aber führten ihn erneute Analysen dazu<sup>1)</sup>, das Atomgewicht zu 46.4 statt zu 47 ( $= \frac{588}{12.5}$ ) anzunehmen und endlich veranlasste ihn eine im Jahre 1873<sup>2)</sup> nach erneuter Reinigung vorgenommene Revision dazu, die Zahl 92.5 (atomistische Bezeichnung) zu adoptiren.

Als er später<sup>3)</sup> erkannte, dass bei der Fällung eines löslichen Sulfats durch Chlorbaryum das Baryumsulfat immer etwas von diesem unzersetzten Sulfat mit niederreisst, analysirte er das Didymsulfat, indem er den Sauerstoff darin direct bestimmte, nachdem er es durch Ammoniumoxalat gefällt und stark geglüht hatte, und fand so als Aequivalentgewicht des Didyms 600.

Bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Aequivalentgewichte des Cers, Lanthans und Didyms, in welcher er das Chlorbaryum anwenden musste, wurde Marignac<sup>4)</sup> dazu geführt, die Versuche von Pelouze zu wiederholen, und fand als Aequivalent des Baryums 68.57, während Pelouze 68.67 gefunden hatte, Berzelius 68.43, Salvétat 68, Struve 67.86; der Einwurf gegen die von Pelouze modificirte Methode von Berzelius bestand darin, dass man nicht sicher ist, alles Wasser aus dem Baryumchlorid auszutreiben, ohne dass man ihm dadurch Chlor entzieht, ehe man die Fällung mit Silbernitrat vornimmt; er wiederholte darauf diese Bestimmung, indem er das Gewicht des zur Fällung des Chlorbaryums verwandten Silbers nicht mit demjenigen des Chlorbaryums selbst, sondern mit dem des

1) Ann. de chim. et phys. 38, 148. Bibl. univ. Archives 24, 1853, 278.

2) Bibl. univ. Archives 32, 1868, 317.

3) Bibl. univ. Archives 46, 1873, 216.

4) Bibl. univ. Archives 1, 1858, 209.

Baryumsulfats verglich, welches man daraus erhalten kann; man vermeidet so die Nothwendigkeit, das Wasser aus dem krystallisirten Chlorid auszutreiben; er erhielt die Zahl 68.58 als Aequivalent des Baryums.

Dieselbe Methode wurde für das Strontium angewandt und er fand 43.77; Berzelius hatte direct mit Silberchlorid 43.67 gefunden und Pelouze 43.85, Salvetat durch Umwandlung des Carbonats in Sulfat 44. Er glaubt versichern zu können, dass das Aequivalentgewicht weder 43.5 noch 44 erreichen könne, man sei daher gezwungen, falls man das Vorhandensein einfacher Beziehungen zwischen den Aequivalentgewichten annehmen will, die Einheit, welche ihnen als gemeinsames Maass dienen soll, noch weiter herabzusetzen, und nachdem man auf die Hälfte des Aequivalents des Wasserstoffs habe zurückgreifen müssen, um im Stande zu sein, das Aequivalentgewicht des Chlors in ganzen Zahlen auszudrücken, müsse man nun für das Strontium diese Einheit nochmals halbiren, das heisst, diese Frage nach der Existenz einer Einheit, von der alle chemischen Aequivalentgewichte Multipla seien, werde immer unlösbar bleiben.

Das Aequivalent des Bleis war von Berzelius durch die Reduction des Bleioxyds mit Wasserstoff bestimmt worden; er hatte 103.56 gefunden. Marignac gelang es nicht, das Chlorblei durch Schwefelsäure vollständig zu zersetzen, er bestimmte darauf die Gewichtsmenge Silber, welche nöthig ist, um eine gegebene Gewichtsmenge Chlorblei, welche bei 200<sup>o</sup> getrocknet ist, entweder in der Hitze oder in der Kälte genau auszufällen. Er wendete dabei Vorsichtsmaassregeln gegen die Einwirkung des Lichts an und fand 103.52.

R. Schneider hatte das Aequivalent des Nickels bestimmt (29.025) und dasjenige des Kobalts (30.003) unter Verwendung der Oxalate; Marignac<sup>1)</sup> kritisirt die Anwendung eines unlöslichen Salzes, welches man nicht durch Auflösen und Krystallisation reinigen könne; er hatte sich mit den Aequivalenten dieser beiden Metalle beschäftigt, aber nichts darüber veröffentlicht, weil die Resultate nicht genügend übereinstimmend waren, und da dieselben nicht darauf hindeuten schienen, dass man an den Berzelius'schen Werthen (Ni 29.55 und Co 29.49) eine wesentliche Correction anzubringen habe. Er giebt an, er habe die Aequivalente dieser Metalle mittels ihrer Sulfate und Chloride zu bestimmen gesucht und habe für das Nickel gefunden:

29.2—29.5 aus dem Sulfat,  
29.4—29.64 aus dem Chlorid,

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 1, 1858, 373.

und für das Kobalt:

29.32—29.38 aus dem Sulfat,

29.36—29.42 aus dem wasserfreien Chlorid,

29.42—29.51 aus dem bei 100° getrockneten Chlorid.

Diese Resultate zeigen, wenigstens nach seiner Ansicht, dass die angewandten Methoden unter den von ihm innegehaltenen Bedingungen keine hinreichende Genauigkeit aufweisen. Er verwirft die indirecten Methoden und schlägt die Reduction der Oxyde und Reoxydation der Metalle nach der Reduction vor, Methoden, welche seiner Ueberzeugung nach zu sicheren Resultaten führen müssten.

In Betreff der Formel, welche man der Kieselsäure zuzuertheilen habe, entweder  $\text{SiO}_3$  oder  $\text{Si}_2\text{O}_2$  nach Berzelius, Rose, Dumas, Kopp, Pierre, Ebelmen oder  $\text{SiO}_2$  nach Gmelin, warf Marignac<sup>1)</sup> die Frage auf, ob das Studium der Krystallformen der Siliciumverbindungen nicht ein Argument zur Feststellung der Formel  $\text{SiO}_2$  liefern könne, eine Formel, welche ihm übrigens schon durch die Dampfdichtebestimmung des Siliciumfluorids und des Siliciumchlorids, sowie durch die Formeln der Kieselsäureäther erwiesen schien; er fand dieses Argument in dem unzweifelhaften Isomorphismus der Fluostannate und der Fluorsilicate, welche er mit Sorgfalt studirte. Das Atomgewicht des Siliciums müsste danach 14 sein, aber Marignac macht darauf aufmerksam, dass, wie es einfache Körper giebt, deren Atom mit einem chemischen Aequivalent übereinstimmt, wie beim Wasserstoff, Chlor, Kalium, Silber etc., es auch andere gäbe, deren Atome 2 Aequivalente repräsentiren, wie Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, die meisten Metalle, endlich solche, deren Atom mit 3 Aequivalenten zusammenfällt, wie Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, derart, dass sich im Allgemeinen ein Atom der dritten Gruppe mit drei Atomen der ersten und zwei Atome der dritten mit drei Atomen der zweiten verbinden werden. Man müsste also, sagt er, wenn man den Wasserstoff als Einheit festhält, die Zahlen, durch welche man gewöhnlich die Aequivalente des Sauerstoffs, Schwefels, Siliciums etc. ausdrückt, verdoppeln, um die wahren Atomgewichte der einfachen Körper zu finden. Das Silicium wäre danach 28. Er nimmt also das System von Laurent und Gerhardt für die Constitution des Wassers  $\text{H}_2\text{O}$ , des Ammoniaks  $\text{NH}_3$  an, dehnt dasselbe aber nicht auf die Metalloxyde aus. Man muss, sagt er weiter, eine Wahl treffen zwischen den Aequivalentformeln und den atomistischen Formeln, die ersteren sind oft einfacher, aber das genügt nicht, ein Atom Sauerstoff ist gleichwerthig zwei Atomen Chlor, warum sollte es sich nicht ebenso mit den Metallen verhalten und ein Atom Baryum oder Blei gleichwerthig sein zwei Atomen Kalium, Silber oder Wasserstoff? Es

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 2, 1858, 89.

scheint ihm, dass die Erwägungen, welche auf die specifischen Wärmen der einfachen Körper und auf den Isomorphismus begründet sind, keinen Zweifel darüber lassen, dass man diese Beziehungen nothwendig annehmen müsse.

Berzelius hatte als Formel des Zirkons  $Zr_2O_3$  angenommen, andere Chemiker schlugen  $Zr_2O$  vor, und diese Formel befand sich noch weniger in Uebereinstimmung mit dem chemischen Verhalten des Körpers, welchen sie bezeichnen sollte. Deville und Troost zeigten, dass die Dampfdichte des Zirkoniumchlorids zu der Formel  $ZrCl_2$  führte. Marignac<sup>1)</sup> glaubt auch, dass der Zirkon ein Dioxyd sei und der Titansäure, Zinnsäure und Kieselsäure an die Seite gestellt werden müsse; Rose hat gezeigt, dass diese Formel eine Erklärung für den bis dahin unbegreiflichen Isomorphismus zwischen Rutil und Zirkon geben würde.

Das einzige Argument, welches besser zu Gunsten der Formel  $Zr_2O_3$  sprach, gründete sich auf die Constitution der Fluorzirkonate; Marignac<sup>2)</sup> entschloss sich daher, diese Salze von neuem zu untersuchen. Er wirkte auf den Zirkon mit dem Fluorhydrat des Fluorkaliums bei Rothgluth ein und erhielt leicht reines Kaliumfluorzirkonat; nichts in seinen Untersuchungen bestätigte die von Svanberg ausgesprochene Ansicht, der Zirkon sei ein Gemenge von drei verschiedenen Metalloxyden. Er stellt mehrere Fluorzirkonate dar, sowie Doppelsalze des Zirkoniumfluorids mit Metallfluoriden und findet, dass der Typus des normalen Fluorzirkonats  $MF \cdot ZrF_2$  ist. Für das Natriumsalz findet er die Formel  $5NaF \cdot 4ZrF_2$ , welche ihm bemerkenswerth erscheint, und bemerkt, man habe sich darauf gefasst machen können, zahlreiche Beispiele von Isomorphismus zwischen den Fluorzirkonaten und den Fluorsilicaten, Fluortitanaten und Fluorstannaten aufzufinden, er habe denselben jedoch nur bei den Fluorzirkonaten des Zinks und Nickels gefunden, welche sechs Aequivalente Krystallwasser enthalten; dieser Isomorphismus ist ein so absoluter, dass er nicht gestattet, den Zirkon von der Kieselsäure, Titansäure und Zinnsäure zu trennen.

Marignac wollte die Reihe der Fluorwolframate studiren, um dieselben mit den Reihen von Fluordoppelverbindungen zu vergleichen, welche er bereits kennen gelehrt hatte, und um dadurch neue Vergleichungspunkte für die von ihm beabsichtigten Studien über die Doppelfluoride des Tantals und analoger Metalle zu gewinnen, aber er fand so viele Widersprüche in der Literatur der Wolframverbindungen, dass er deren gesamntes Studium von neuem aufnahm<sup>3)</sup>.

1) Bibl. univ. Archives 32, 1858, 230.

2) Bibl. univ. Archives 8, 1860, 121.

3) Ann. de Chim. et de Phys. III. Serie, 69, 1863, 5.

Er stellte die Existenz einer Metawolframsäure neben der Wolframsäure fest und gab exacte Formeln der Hydrate dieser Säuren, ihrer sauren und neutralen Salze, der Doppelwolframate, der sauren Wolframate und der Sulfowolframate. Er brachte Ordnung in dieses Labyrinth: es ist das eine klassische Arbeit, welche ihn mehrere Jahre in Anspruch nahm. Er richtete sein Hauptaugenmerk auf die Fluoroxywolframate, Verbindungen von Wolframat und Fluorwolframat, entdeckte die Silicowolframate<sup>1)</sup>, deren Anwesenheit in den Mutterlaugen von der Darstellung des wolframsauren Ammoniaks er anzeigt.

Eine grosse Anzahl von Verbindungen der Silicowolframsäuren ist von Marignac studirt worden. Am Schluss seiner zweiten Abhandlung kommt er auf die Constitution der Wolframsäure zurück, welche er als eine mehrbasische Säure zu betrachten geneigt ist, und er empfiehlt das Studium ihrer Aether, um diese Frage aufzuklären, aber er stellt Persoz gegenüber fest, dass die Wolframsäure wohl die Formel  $WO_3$  hat, es ist das der normale Typus, der sich in den natürlichen Wolframat wiederfindet, während in den Metawolframat das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Base und dem der Säure wie 1:12 ist, also ein viel complicirteres Verhältniss als das in den Wolframat vorkommende von 1:3. Ein übrigens von Marignac nicht angeführter Beweis, dass man die Formel der Wolframsäure  $WO_3$  zu schreiben habe, ist der, dass die für das Wolfram gefundene specifische Wärme verlangt, dass diese Formel entweder  $WO_3$  oder ein Multiplum davon sei.

Hatchett, zuerst Ekeberg und darauf Wollaston, Berzelius und vor allem Rose beschäftigten sich mit den Metallen, welche im Columbit oder Tantalit enthalten sind, einem Mineral, welches in Schweden und Amerika vorkommt; Hermann, Deville und Damour, Kobell studirten dieselben ebenfalls, aber mit so abweichenden Resultaten, dass Marignac dieses Studium in den Jahren 1864 und 1865 von neuem aufnahm und Dank den Untersuchungen der Fluoride dazu gelangte, diesen Gegenstand vollständig aufzuklären. Blomstrand<sup>2)</sup> veröffentlichte zu derselben Zeit eine Arbeit über die Metalle der Tantal führenden Mineralien und Marignac beeilt sich, die Priorität dieses Gelehrten in vielen Punkten, wo ihre Untersuchungen sich kreuzten, anzuerkennen<sup>3)</sup>. Er zeigte, dass das Niobhypofluorid, welches drei Atome Fluor enthält, in fast allen seinen Verbindungen isomorph ist mit dem Titanfluorid oder dem Zinnfluorid,

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. IV. Serie, 3, 1864, 5; Bibl. univ. Archives 20, 1864, 5.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. Archives 23, 1865, 167 und 249.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 135, 168. Bibl. univ. Archives 23, 1865, 326.

$\text{SnF}_4$ , und mit dem Wolframoxyfluorid,  $\text{WO}_2\text{F}_2$ , eine Thatsache, welche unerklärlich ist, wenn man annimmt, dass in der That ein Oxyfluorid  $\text{NbOF}_3$  vorliege. Diese Voraussetzung bedinge für die Unterniobsäure die Formel  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Er erkennt, dass der Columbit von Amerika ca. 10 pCt. Tantalsäure enthält und dass sein Gehalt daran mit der Dichte des Minerals wächst; dass diejenigen Verbindungen, welche man bis dahin als Fluoride angesehen hatte, thatsächlich Fluoroxyhyponiobate seien, dass die Rose'sche Niobsäure nicht existire, was auch Deville und Troost<sup>1)</sup> zeigten, indem sie die Dampfdichte des Niobchlorids bestimmten, welches thatsächlich ein Oxychlorid  $\text{NbOCl}_3$  ist und nicht  $\text{Nb}_2\text{Cl}_3$ , und dass das Niobchlorid von Rose  $\text{NbCl}_4$  in Wirklichkeit die Formel  $\text{NbCl}_5$  hat.

Aber Marignac will Rose Gerechtigkeit widerfahren lassen und behält den Namen Niobsäure bei, obgleich er ihre Formel ändert und diejenige an die Stelle setzt, welche von Rose Unterniobsäure oder von Hermann niobige Säure genannt war. Er zeigt, dass die Tantalsäure die Formel  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hat, wodurch sich der Ersatz der Niobsäure durch Tantalsäure in wechselnden Verhältnissen in den Mineralien erklärt, ohne dass sich deren Krystallform dadurch ändert.

In einer ersten Abhandlung nimmt Marignac als Atomgewicht des Niobs die Zahl 94 an; er hatte diese Zahl durch die Analyse des Kaliumfluoroxyniobats erhalten, bemerkt jedoch zugleich, dass dieselbe als eine vorläufige anzusehen sei, da es ihm scheinete, dass der Niobsäure eine kleine Menge einer Säure von niedrigerem Aequivalentgewicht beigemischt sei, welche er nicht vollständig habe abtrennen können. In einer zweiten Arbeit studirt er eine grosse Anzahl von Fluoroxyniobaten und macht auf den Isomorphismus derselben mit den Fluortitanaten, Fluorstannaten und Fluorxywolframaten aufmerksam, wodurch eine schon von ihm beobachtete Thatsache bekräftigt wird, nämlich der Ersatz von Fluor durch Sauerstoff als isomorphes Element.

In einer dritten<sup>2)</sup> Abhandlung beweist er die Nichtexistenz des Illmeniums<sup>3)</sup> von Hermann und stellt fest, dass die aus den Columbiten gewonnene Niobsäure eine einheitliche Säure von der ungefähren Dichte 4.5 ist.

Um mit Sicherheit zu beweisen, dass die Formel der Tantalsäure  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , also analog derjenigen der Niobsäure sei, unternimmt Marignac<sup>4)</sup> das Studium der hauptsächlichsten Verbindungen des Tantals und stellt zunächst ein vollkommen reines Fluortantalat dar, welches

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 23, 1865, 222.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. Archives 25, 1866, 5.

<sup>3)</sup> Ueber Hermann's Untersuchungen, das Niobium, Tantal und Illmenium betreffend. Journ. prakt. Chem. 101, 1867, 459.

<sup>4)</sup> Bibl. univ. Archives 26, 1866, 89.

er in das Sulfat und durch Glühen in Tantalensäure überführt; er erhält als Atomgewicht des Tantals 182—182.3. Deville fand später aus der Dampfdichte des Tantalchlorids ( $TaCl_5$ ) die Zahl 182.27.

Er nimmt eine Tantalensäure  $Ta_2O_5$  an, welche einbasisch ist und deren Salze nach der Formel  $MO Ta_2O_5$  zusammengesetzt sind, und eine vierbasische Säure, welche Salze der Formel  $3MO, 4Ta_2O_5$  bildet. Er studirt das Oxyd  $TaO_2$ , das Sulfid  $TaS_2$ , die Tantalate des Kaliums und Natriums, zeigt deren Isomorphismus mit den Niobaten, studirt die Fluortantalate und beweist, dass diese Salze einem gleichen Verbindungstypus angehören, so dass kein Zweifel mehr über die Constitution des Tantalfluorids,  $TaF_5$ , und der Tantalensäure,  $Ta_2O_5$ , herrschen kann.

Seine Untersuchungen über die Fluoride des Niobs und des Tantals hatten ihn zu der Annahme geführt, dass diese Verbindungen 5 Atome Fluor enthalten, und es schien ihm daher interessant, die analogen Verbindungen des Antimons und des Arsens zu studiren, da er hoffte, hier Beziehungen betreffs des Isomorphismus aufzufinden, doch wurde diese Hoffnung getäuscht, es zeigt sich kein Isomorphismus mit den Fluorniobaten und Fluortantalaten. Er studirte die Alkaliverbindungen der Fluorantimoniate, der Fluorarseniate und der Fluoroxyarseniate<sup>1)</sup>.

Ich glaube, es geschah in der Absicht, Hermann, welcher an seinem Illmenium festhielt, zu überzeugen, dass Marignac seine minutiösen Untersuchungen über die Trennung der Niobsäure und der Titansäure unternahm<sup>2)</sup>. Er erreichte dieses Ziel nicht, aber er stellte Analysentabellen auf, welche bei der Aufsuchung dieser Säuren in den Mineralien dienen können.

Die Untersuchungen Marignac's über die Verbindungen des Niobs hatten ihn dazu geführt, der Niobsäure die Formel  $Nb_2O_5$  zuzuertheilen, welche von den meisten Chemikern angenommen worden war; Rose jedoch fand, dass das Niob beim Rösten nur 20.61 bis 22.16 pCt. Sauerstoff absorbirt, während die Formel 42.5 pCt. verlangt. Es ist wahr, dass dieser Gelehrte zur Darstellung des Niobs Verbindungen angewandt hatte, in denen er nicht das Vorhandensein von Sauerstoff vermuthete, die aber dennoch sauerstoffhaltig waren (Oxychloride und Oxyfluoride), er hatte mithin nicht freies Niob, sondern ein Protoxyd  $NbO$  erhalten, welches in der That 21.80 pCt. Sauerstoff aufnehmen muss, um sich in Niobsäure zu verwandeln. Das wahre Niob war unbekannt; Marignac<sup>3)</sup> versuchte ohne Erfolg es zu erhalten, er reducirte Kaliumfluorniobat durch Natrium in schmiedeeisernen Tiegeln, erhielt jedoch nach mehreren Reinigungsoperationen

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 28, 1867, 5.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. Archives 29, 1867, 265.

<sup>3)</sup> Bibl. univ. Archives 31, 1868, 89.

nur einen Körper, dessen Dichte zwischen 6 und 6.6 schwankte und welcher der Rose'schen Substanz sehr ähnlich war, beim Rösten aber eine Gewichtszunahme von 35—38 pCt. erfuhr (anstatt 42.5 pCt. nach der Theorie). In Wirklichkeit war dieser Körper eine Wasserstoffverbindung des Niobs mit einem Gehalt von 0.9—1.05 pCt. Wasserstoff (NbH verlangt 1.06 pCt.); er müsste beim Uebergang in Niobsäure um 41 pCt. seines Gewichtes zunehmen. Diese Niobverbindung wird bei dunkler Rothgluth garnicht, bei heller Rothgluth sehr wenig zersetzt.

Die Reduction mittels Magnesium gelingt nicht, es tritt dabei Explosion ein, leicht dagegen lässt sie sich mit Aluminium ausführen, man erhält jedoch eine Legirung, welche der Formel  $NbAl_3$  entspricht und welche bei der Oxydation durch Rösten als Gewichtszunahme, welche von der Oxydation des Niobs herrührt, 41.7—42.7 pCt. ergab, was mit der Formel  $Nb_2O_3$  gut übereinstimmt. Die Reduction durch Zink oder Natrium liefert nur ein unreines Product, die durch das Eisen bewirkte ist unvollständig, durch den elektrischen Strom unter Anwendung von Platinelektroden erhält man kein Niob. Die Reduction des Kaliumfluorantalats liefert eine krystallinische Legirung von der Dichte 7.02 von eisengrauer Farbe, welche sehr nahe der Formel  $TaAl_3$  entspricht.

Nach Marignac müsste man das Niob und das Tantal unter die fünfwerthigen Elemente einreihen, während die andern Körper derselben Gruppe vierwerthig sind; sie ständen ferner den Metalloiden näher als den Metallen.

In Betreff seiner Arbeiten über die Erden des Gadolinit und des Samarskits schrieb ihm Damour: »Es ist alle die Geduld, der methodische Geist und der Scharfsinn, mit dem Sie so reichlich begabt sind, erforderlich, um die Hindernisse zu überwinden, welche die Trennung von 10—12 in einer und derselben Substanz vereinigten Elementen bietet, die in ihren chemischen Eigenschaften überdies einander so nahe stehen«. Er bestimmt in dieser Arbeit das Aequivalentgewicht des Terbins zu 115, das Atomgewicht des Metalls zu 148.5, indem er seinem Oxyd die Formel  $Tr_2O_3$  beilegt, er isolirt das Ytterbin, das Erbin und glaubt eine neue Erde aufzufinden, welche er Gadoliniumoxyd nennt.

Die Schwierigkeit, die Erden des Cerits und Gadolinit von einander zu trennen, welche Marignac bei seinen mühevollen Untersuchungen kennen gelernt hatte, bewog ihn dazu<sup>1)</sup>, einige Metalloxyde successiven Fällungsversuchen zu unterwerfen, um ihre Atomgewichte zu bestätigen; er bezieht dieselben auf das Atomgewicht des Sauerstoffs 16, da er der Ansicht ist, dass die andern Grundlagen

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 10, 1883, 5 und 193.



0 = 1 oder 0 = 100 weniger praktisch seien. Obgleich er anerkennt, dass das Prout'sche Gesetz nicht absolut richtig und dass die angenommene Basis nicht logisch berechtigt ist, so macht er darauf aufmerksam, dass dieses System es gestattet, die Atomgewichte der grösstmöglichen Anzahl von Elementen und namentlich der wichtigsten derselben durch möglichst einfache ganze Zahlen darzustellen, indem man sich so wenig als möglich von den strengen Versuchsergebnissen entfernt.

Er stellt das Atomgewicht des Wismuths fest, indem er sich des Subnitrats bedient, welches er reinigt und fractionirt; darauf verwandelt er diese Fractionen in Oxyd, reducirt mit Wasserstoff in der Hitze und wägt das gebildete Wasser. Er findet im Mittel 208.60, tadelt jedoch an dieser Methode, dass, da der Sauerstoff nur den zehnten Theil vom Gewicht des Oxyds ausmacht, jeder Fehler bei seiner Bestimmung einen doppelt so grossen für das Metall zur Folge hat, und er fürchtet auch, dass der Wasserstoff nicht rein war oder dass ein Theil des Oxyds der Reduction entgeht. Er bestimmt darauf das Atomgewicht durch Umwandlung des Oxydes in Sulfat und erhält 208.16, indem er auf diese Weise das von Schneider gefundene Atomgewicht von 208 bestätigt im Gegensatz zu Dumas, der 210.26 aus der Analyse des Wismuthchlorids gefunden hatte.

Beim Mangan bereitet er dessen Dioxyd im Zustand der Reinheit, fällt darauf das Nitrat durch Oxalsäure in 7 Fractionen, welche er röstet und darauf in der Hitze durch Wasserstoff reducirt; das erhaltene Protoxyd löst er darauf in Schwefelsäure und erhält als mittleren Werth für das Atomgewicht des Mangans die Zahl 55.07, indem er dadurch die Resultate von Berzelius, Dumas und von Hauer bestätigt, nicht aber die von Rawak und von Schneider (54).

Für das Zink hatte Erdmann 65.05 gefunden, indem er das Metall in Oxyd verwandelte, und Favre und Jaquelin fanden 66 nach complicirteren und weniger sicheren Methoden, Marignac aber constatirt das Vorhandensein salpêtresaurer Verbindungen in dem Glühproduct des Zinknitrats, welche die Resultate von Erdmann mit Fehlern belastet haben. Er verlässt demgemäss diese Methode nach vielen Versuchen, welche ihn nicht befriedigen, und nimmt seine Zuflucht zu dem Doppelchlorid des Kaliums und Zinks, welches er auf einem Trichter freiwillig zerfliessen lässt; von zwei zu zwei Tagen analysirt er die ablaufende Flüssigkeit, indem er das Chlor des bei 300° getrockneten Doppelsalzes durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt, und erhält das Atomgewicht 65.05. Er bemerkt jedoch, dass am Schluss auf seinem Trichter eine Schicht Chlorkalium zurückblieb, dass also das Doppelsalz sich theilweise zersetzte und die filtrirte Flüssigkeit mithin einen Ueberschuss von Zink enthielt; da nun dieses

mehr Chlor bindet als das Kalium, so musste die Analyse einen Ueberschuss an Chlor ergeben und dadurch zu einem zu niedrigen Atomgewicht führen. Dieser Ueberschuss an Chlorzink lässt sich zeigen und seine Menge bestimmen, indem man mit der Bestimmung des Chlors diejenige des durch Fällung der Lösung des Doppelsalzes mit Natriumcarbonat erhaltenen Zinkoxyds verbindet. Er konnte so mit Hilfe dieser beiden bekannten Werthe das wahre Atomgewicht des Zinks berechnen, welches er zu 65.29 fand.

Andere mit demselben, durch successive Krystallisationen gereinigten Salze vorgenommene Bestimmungen ergaben ihm im Mittel 65.33.

Das Atomgewicht des Magnesiums war von Marchand und Scheerer zu 24 angegeben worden, andere Chemiker nahmen 24.5 an, und zwar waren die Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden, welche Marignac bespricht und controlirt. Er wählt diejenige, welche auf der Zusammensetzung des Sulfats beruht, indem er von einer reinen und stark geblühten Magnesia ausgeht.

Das Magnesiumnitrat hatte durch fractionirte Zersetzung verschiedene Producte ergeben, in denen er keinerlei systematische und progressive Aenderung des Atomgewichts bemerkte. Das gefundene Atomgewicht war 24.38, genau entsprechend den zwei Bestimmungen, welche mit durch Glühen des Carbonats erhaltener Magnesia ausgeführt waren und die controlirt wurden durch die Analyse von Magnesiumsulfat, welches durch fractionirte Krystallisationen oder fractionirte Fällungen mit Alkohol gereinigt war und welches ihm als Mittel von 12 Versuchen die Zahl 24.37 ergab.

In einer Arbeit, in der Marignac<sup>1)</sup> den augenblicklichen (1859) Stand unserer Kenntnisse über die Atomgewichte und die Verhältnisse bespricht, nach denen sich die Körper verbinden, constatirt er, dass die Bestimmung der chemischen Aequivalente nur auf willkürlichen Vereinbarungen beruhe, welche nicht den Anspruch darauf erheben, Naturgesetze zu sein, dass es ein rein künstliches Classificationssystem sei, einfach aber provisorisch, welches eines Tages ersetzt werden müsse durch ein Naturgesetz. Er ruft daher alle Chemiker auf, dass jeder seinen Antheil an Beobachtungen und Erwägungen beitrage, um dazu zu gelangen, dieses Gesetz aufzufinden und zu beweisen. Diese Ueberlegungen sind es, welche ihn in seinen experimentellen Untersuchungen über die Krystallformen verschiedener Gruppen von Verbindungen geleitet haben. In der That, sagt er, findet man in dem Studium und dem Vergleich der Krystallformen der einfachen Körper oder der Verbindungen eines der sichersten

---

1) Bibl. univ. Archives 6, 1859, 105.

Mittel, um zur Erkenntniss der wahren Atomgewichte der einfachen Körper und der Atomformeln der zusammengesetzten Körper zu gelangen.

Die Bestimmung der specifischen Wärme oder der Dampfdichte der einfachen Körper liefert zwar ein Mittel, um ihre Atomgewichte festzustellen, aber alle Körper eignen sich nicht zu dieser Bestimmung; je nach dem physikalischen Zustand eines Körpers (z. B. Kohlenstoff) ist dessen specifische Wärme verschieden und andererseits können wir nicht immer die nothwendige Temperatur erreichen, bei welcher wahrscheinlich die Dampfdichte bestimmt werden müsste, daher die Anomalien, welche bisher in dieser Hinsicht z. B. der Phosphor, das Arsen und andere Elemente aufweisen.

Auch war Marignac der Ansicht, dass diese Methoden einem Gesetz von grösserer Sicherheit untergeordnet seien, nämlich dem, dass die Analogie der verschiedenen Gruppen von Verbindungen sich erklären muss durch die Analogie ihrer Constitution und mithin ihrer Formel. Dieses Merkmal lässt sich messen, man findet es in den Krystallformen der Körper, auch ist das sicherste Kriterium zur Prüfung der Richtigkeit der Atomformeln das Gesetz des Isomorphismus von Mitscherlich, nach welchem die zusammengesetzten Körper von einer gleichen Anzahl in der gleichen Weise gruppirter Elementaratome im allgemeinen isomorph sind. Die isomorphen Gewichte zweier Körper sind gleich ihren Atomgewichten, selbst wenn sie nicht chemisch äquivalent sind, wenn sie nicht die gleiche Atomicität haben. Mn ist äquivalent  $\text{Cl}_2$ , isomorph aber ersetzt es Cl. Marignac sollte später einen schlagenden Beweis für das Mitscherlich'sche Princip erbringen, indem er den Isomorphismus der Fluortitanate und Fluorwolframate zeigte. Das Studium der Krystallformen hat ferner noch den Vortheil, die sichersten Andeutungen für die natürliche Klassification der Elemente zu geben.

Einige beobachtete Isomorphismen (Sulfate, Chromate, Manganate) scheinen darauf hinzudeuten, dass die Identität der molecularen Constitution die einzige Bedingung des Isomorphismus sei, die Zukunft wird uns lehren, ob derselbe im Gegentheil aus einer ähnlichen atomistischen Constitution hervorgeht oder ob nicht die Wahrheit sich vielmehr in der Mitte befindet, derart, dass die Krystallform einer Verbindung gleichzeitig von der Natur und von der Anzahl der sich bildenden Elementaratome abhängig ist. Marignac glaubt, dass das Studium der Krystallformen und des Isomorphismus eines Tages die wichtigsten Daten für die Klassification der Körper und die Feststellung der Atomgewichte liefern muss, und in diesem Gedankengang hat er sein ganzes Leben lang gearbeitet in dem Bestreben, die Wissenschaft auf eine feste Grundlage zu stellen.

Es ist hier der Ort, die Wichtigkeit seiner speciellen krystallographischen Veröffentlichungen zu erwähnen, sie liegen in grosser

Zahl vor und sind hauptsächlich in dem Zeitraum zwischen 1855 bis 1865 abgefasst. Er bemüht sich in jedem Fall, die Richtigkeit der jeder Verbindung zuertheilten Formel festzustellen, nachdem er dann die Grundform und die Nebenformen angegeben, misst er alles, was messbar ist, indem er sich zur Bezeichnung der Krystallflächen der Methode der Axen bedient. Die Analyse dieser Abhandlungen würde uns zu weit führen, man findet das Verzeichniss derselben in der bibliographischen Notiz der Arbeiten von Marignac, doch muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass diese Arbeiten hauptsächlich in der Idee ausgeführt wurden, Isomorphismen aufzufinden und zu beweisen, welche dazu dienen sollten, die nach anderen Methoden aufgestellten Atomgewichte zu controliren.

Das Grundprincip des Isomorphismus, wie es von Mitscherlich aufgestellt wurde, lässt sich folgendermaassen aussprechen: Die aus der gleichen Anzahl in der gleichen Weise gruppirter Atome bestehenden zusammengesetzten Körper, oder mit andern Worten die Körper, welche eine gleiche atomistische Constitution besitzen, sind die einzigen, welche vollkommen isomorph sein können, d. h. welche mit denselben Krystallformen begabt und im Stande sind, sich in wechselnden Verhältnissen in homogenen Krystallen zu mischen. Marignac hat sich in seinen Arbeiten beständig auf dieses Gesetz gestützt und ist sicherlich einer von den Chemikern, welche am meisten dazu beigetragen haben, es über allen Zweifel zu erheben, und er hat daraus die wichtigsten Folgerungen gezogen. Es ist daher auch nicht zu verwundern, dass, als Brügelmann<sup>1)</sup> veröffentlichte, dass aus der Fähigkeit sich zu Mischkrystallen zu vereinigen nach ihm in keiner Weise eine Analogie in der Constitution folge, Marignac<sup>2)</sup> diese Behauptung lebhaft aufnahm und durch seine Analysen zeigte, dass Brügelmann die Thatsache schlecht beobachtet hatte und dass weder Kupfersulfat und Kaliumchromat, noch Borax und Kaliumchlorat in irgend einem Falle die Entstehung von Mischkrystallen aus diesen Salzen hervorrufen.

Bei Gelegenheit eines von J. S. Stas<sup>3)</sup> im Jahre 1860 publicirten Berichtes über die Untersuchungen, welchen er sich seit einer grossen Zahl von Jahren hingegeben hatte, nämlich über die gegenseitigen Verhältnisse der Atomgewichte, nähert Marignac<sup>4)</sup> die Zahlen, zu welchen er gelangt war, denjenigen von Stas und denen, welche die Theorie von Prout verlangt; mit seiner gewohnten Bescheidenheit sagt er, Stas habe bei seinen Versuchen »unendlich viel minutiösere Sorgfalt« verwandt sowohl auf die Reinigung der Körper,

1) Diese Berichte 15, 1833. 2) Bibl. univ. Archives 12, 1884, S. 399.

3) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 2 série 10, No. 8.

4) Bibl. univ. Archives, 9, 1860, 97.

als auf die Genauigkeit der Wägungen, als auch in Bezug auf alle die Vorsichtsmaassregeln, welche man erdenken kann in der Absicht, jede Fehlerquelle auszuschalten, und dennoch kann er nicht umhin zu constatiren, dass die Zahlen von Stas im Mittel den nach dem Prout'schen Gesetz berechneten Zahlen nicht näher kommen als die seinigen.

	Stas	Maignac	Prout
Silber . . . . .	107.943	107.921	108
Chlor . . . . .	35.46	35.456	35.5
Kalium . . . . .	39.13	39.115	39
Stickstoff . . . . .	14.04	14.02	14

Er schliesst daraus, dass spätere Untersuchungen keine bessere Uebereinstimmung mit dem Gesetze würden zu Tage fördern können; das hat denn auch die Folge der Zeiten bewiesen, und dennoch verwirft er nicht, wie Stas, das Prout'sche Gesetz, sondern verlangt von den Chemikern andere Methoden als die, welche zur Bestimmung der Atomgewichte angewandt worden sind, indem man vor allem als Ausgangspunkt vollkommen verschiedene Verbindungen wählen müsse. Für ihn galt es in der That nicht als absolut bewiesen, dass nicht viele zusammengesetzte Körper normaler Weise einen zwar geringen, aber doch merklichen Ueberschuss eines ihrer Elemente enthielten; er führt als Beispiel dafür das Schwefelsäuremonohydrat an, welches Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid entwickelt, so lange bis es auf einen geringen Ueberschuss von Wasser (ca. 1 pCt.) reducirt ist, und welches alsdann vollkommen stabil und bei der Destillation unveränderlich wird; die Affinität dieses freien Theils eines der Bestandtheile sei vielleicht nothwendig, um der Elasticität der gasförmigen Körper das Gleichgewicht zu halten. Könnte man nicht ebenso gut annehmen, dass das Silbersulfid oder Silbernitrat ausnahmslos selbst bei erhöhter Temperatur einen kleinen Ueberschuss an Schwefel oder Salpetersäure zurückhalte? Ist man endlich sicher, dass die Körper selbst in geschmolzenem Zustande, wie Silber, Bleiglätte, nicht eine merkliche Menge Sauerstoff oder Stickstoff sozusagen in gelöstem Zustande zurückhalten? Er stellt also das Prout'sche Gesetz in Parallele mit den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, welche sich auf die Veränderungen der Gasvolumen beziehen, man hat sie zwar als ungenau erkannt, sobald man den Versuchen einen grossen Grad von Genauigkeit gab, nichts desto weniger aber sind sie Naturgesetze, welche die Volumänderungen bestimmen, und wie das Prout'sche Gesetz, werthvoll für die praktischen Rechnungen der Chemie. Könnte man nicht annehmen, sagt er ferner, dass die unbekanntere Ursache, welche aber wahrscheinlich verschieden ist von den uns bekannten physikalischen und chemischen Einwirkungen, die gewisse Atomgruppierungen der einzigen Urmaterie bestimmt hat, derart, dass dadurch unsere ein-

fachen chemischen Atome entstanden sind, auch gleichzeitig einen Einfluss ausgeübt habe auf die Art, in der diese Atomgruppen dem allgemeinen Gesetz der Anziehung folgen, so dass das Gewicht einer jeden derselben nicht genau gleich ist der Summe der Gewichte der ursprünglichen Atome, welche dieselbe zusammensetzen? Uebrigens ist das Grundprincip, die Einheit der Materie, vollkommen unabhängig von der Grösse der Einheit, welche man als das Gewicht der Atome der Urmaterie ansieht. Gleichgültig, ob dieses Gewicht dasjenige eines Atoms Wasserstoff oder ob es ein Hundertstel oder ein Tausendstel davon ist, alle Betrachtungen, welche sich aus diesem Princip ergeben, behalten den gleichen Grad von Wahrscheinlichkeit, es würden sich im letzteren Falle nur weniger einfache Constitutionsbeziehungen zwischen den verschiedenen Elementen ergeben.

Gelegentlich der neuen Untersuchungen von Stas über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Beziehungen, die unternommen wurden, um von neuem zu beweisen, dass das Gesetz von Prout eine reine Illusion ist und dass zwischen den Atomgewichten der Körper keinerlei einfache Beziehung existirt, und welche dieser ihm übersandte, indem er ihm schrieb, er habe »ein tiefes Gefühl der Bewunderung für seine Arbeiten« und er habe diese Untersuchungen ausgeführt, um auf die Einwürfe von Marignac zu antworten, erkennt Marignac<sup>1)</sup> an, dass diese Atomgewichte thatsächlich keine einfachen Beziehungen aufweisen, doch kann er nicht zugeben, dass es reiner Zufall sei, welcher es verursacht, dass von den 12 von Stas bestimmten Körpern 9 wenigstens Atomgewichte aufweisen, welche gut mit dem Gesetz übereinstimmen, indem die mittlere Abweichung nur 0.103 oder, wenn man das Chlor ausschliesst, nur 0.068 beträgt. Marignac nimmt also eine wesentliche Ursache an, in Folge deren alle Atomgewichte einfache Beziehungen aufweisen müssten, und ferner secundäre Ursachen, welche leichte Störungen in diesen Beziehungen hervorrufen.

Bei der Besprechung der gewonnenen Resultate nimmt Marignac<sup>2)</sup> an, dass in einer grossen Zahl von Fällen, wenn nicht immer, die Vereinigung zweier Körper zur Erzeugung einer höheren Temperatur führen könne, als diejenige, welche nothwendig ist, um deren Trennung zu bewirken, wenn sie vereinigt sind; es genügt ihm anzunehmen, dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den Kräften, welche danach streben, die Verbindung herzustellen, und denen, welche eine Trennung herbeizuführen suchen, herstelle, dieser Gleichgewichtszustand sei mit der Temperatur und mit den Gewichtsverhältnissen der vor-handenen Körper veränderlich. Theoretisch müsste daher das Wasser.

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 24, 1865, 371.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. Archives 22, 1865, 5.

welches sich durch vollständige Vereinigung einer gewissen Quantität Wasserstoff und Sauerstoff bildet, wenn es gelänge, alle Ursachen, welche zu Wärmeverlusten führen können, auszuschalten, eine Temperatur erreichen, welche die ganze Wärmemenge darstellt, die bei der Vereinigung entwickelt wird, oder umgekehrt die ganze Wärmemenge, welche zur vollständigen Zersetzung der Verbindung nothwendig wäre. Es hat daher nichts Ueberraschendes, dass diese Temperatur hinreicht, um eine theilweise Zersetzung herbeizuführen.

Wenn eine Quantität von Sauerstoff und Wasserstoff in einen Raum eingeschlossen werden könnte, dessen Wände keine Fähigkeit zur Wärmeabsorption besäßen, so würde die Verbrennung dieses Gemisches sofort aufhören, wenn die Temperatur einen gewissen Grenzwert erreicht hätte, um sofort wieder zu beginnen, wenn man ein Mittel besäße, dieser Masse nach Belieben Wärme zu entziehen. Sollten nicht solche Bedingungen auf der Sonne herrschen? fügt Marniac am Schluss dieser Abhandlung hinzu.

Saint-Claire Deville hatte gezeigt, dass mehrere von denjenigen Verbindungen, welche man als zu den stabilsten gehörend betrachtete, in Wirklichkeit bei hohen Temperaturen mehr oder weniger vollständig zersetzt werden und sich wieder zurückbilden, wenn die Wärme unter eine gewisse Grenze sinkt.

Viele Chemiker betrachteten es als eine absolute Regel, dass alle Körper zwei Volume einnehmen müssten, und glaubten daher, dass die ziemlich zahlreichen Körper, welche diesem Gesetz nicht zu folgen scheinen, bei der Temperatur, bei welcher man ihre Dampfdichte bestimmt hatte, in ihre Elemente zersetzt seien. Eine der bekanntesten von den Verbindungen, welche diese Anomalie aufweisen und für welche man die obige Erklärung vorgeschlagen hatte, ist das Ammoniumchlorid.

Saint-Claire Deville hatte diese Theorie nicht angenommen, denn er hatte die Beobachtung gemacht, dass wenn man Ammoniakgas und Salzsäuregas auf  $360^{\circ}$  erhitzt und dann mischt, eine Wärmeentwicklung stattfindet, infolge deren das Thermometer auf  $390^{\circ}$  steigt, mithin findet bei  $360^{\circ}$  noch Verbindung statt und es kann bei dieser Temperatur keine Zersetzung eintreten. Marniac<sup>1)</sup> macht dagegen darauf aufmerksam, dass sich doch ein Theil zersetzen könne, während ein anderer Theil sich unter Condensation verflüchtigt. Um diese Frage klar zu stellen, studirte er die latente Verdampfungswärme des Salmiak. Da die Bestimmung dieser latenten Verdampfungswärme Schwierigkeiten machte, so kehrte Marniac das Problem um und bestimmte die Gewichtsmenge Salmiak, welche durch eine unveränderliche Wärmequelle an freier Luft in Dampf verwandelt werden kann;

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 33, 1868, 169.

die Intensität dieser Wärmequelle war gemessen worden durch die Menge Wasser, welche sie unter denselben Umständen zu verdampfen vermag.

Diese sehr subtilen Versuche, welche eine grosse Anzahl von Malen controlirt werden mussten, wurden mit jener Geduld und Genauigkeit ausgeführt, welche Marignac charakterisirten, und er fand, dass der wahre Werth der Verdampfungswärme des Salmiaks zwischen 617 und 818 Calorien mit dem Mittelwerth 706 Calorien liegt. Nun hatten Favre und Silbermann 743.5 für die Wärmemenge gefunden, welche sich entwickelt, wenn sich Salzsäuregas und Ammoniakgas mit einander vereinigen, um 1 g Salmiak zu bilden. Fast dasselbe Resultat, nämlich 755, lässt sich aus den Versuchen ableiten, welche sie angestellt haben, um die Verbindungswärme dieser beiden Gase mit Wasser und diejenige Wärmemenge, welche bei der Vereinigung ihrer verdünnten Lösungen resultirt, zu bestimmen, indem dabei die Wärmeabsorption berücksichtigt wurde, welche durch die Auflösung des Salzes hervorgerufen wird; die Zahl war bei 20° bestimmt worden, während Marignac bei 350° experimentirte. Wenn man die Versuche von Favre und Silbermann auf die Temperatur von 350° umrechnet, so wird die Zahl 715.5. Also ist die im Mittel gefundene Wärmemenge, welche nothwendig ist, um das Ammoniaksalz zu verflüchtigen, fast genau dieselbe wie die, welche erforderlich wäre, um es zu zersetzen.

Wenn man im Gegensatz dazu die latente Verdampfungswärme des Salmiaks mit der latenten Wärme der anderen Körper vergleicht, für welche dieselbe bekannt ist, so bemerkt man, dass die erstere unendlich viel grösser ist. Mit einem Wort, Marignac schliesst, dass es ausserordentlich wahrscheinlich sei, dass der Salmiak wenigstens zum grossen Theil in seine Bestandtheile zersetzt wird, wenn er verdampft, denn anderenfalls müsste man annehmen, dass dieses Salz eine latente Verdampfungswärme aufweise, welche ohne Analogie mit derjenigen aller anderen Körper dasteht, von welchen dieselbe bekannt ist, und hauptsächlich dass durch die Vereinigung der Bestandtheile des Salmiaks fast gar keine Wärme entwickelt werde, da diejenige, welche man bei seiner Bildung beobachtet, nur von seiner Condensation zu einem festen Körper herrühre.

Marignac suchte auch mit Hülfe seines Apparates (eines zur Rothgluth erhitzten Blocks aus Gusseisen) die latente Verdampfungswärme der arsenigen Säure zu bestimmen, aber ohne Erfolg; er fand für diejenige des Quecksilberchlorürs im Mittel 180 Calorien, für Quecksilberchlorid 36.8, worin gleichzeitig die latente Schmelzwärme und die latente Verdampfungswärme inbegriffen ist, — für Quecksilber findet er im Mittel 111, für Schwefelsäuremonohydrat 326, eine Zahl, welche sich der Verbindungswärme von Schwefelsäureanhydrid und



Wasser nähert. Andererseits berechnet Marignac, dass die Verbindungswärme des Schwefelsäuremonohydrats bei  $350^{\circ}$  für 1 g 348 Calorien beträgt. Also ist die latente Verdampfungswärme merklich gleich der Zersetzungswärme, wodurch die Hypothese über die Zersetzung der Schwefelsäure durch die Wärme, welche Wanklin und Robinson im Anschluss an ihre Versuche über die Diffusion des Schwefelsäuredampfes aufgestellt hatten, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Thomsen, Favre und Silbermann hatten Untersuchungen über die chemischen Wirkungen, welche durch doppelte Umsetzungen von Salzen hervorgerufen werden, und über die Schlussfolgerungen veröffentlicht, welche man daraus in Beziehung auf den chemischen Vorgang ziehen kann, durch den sie erzeugt werden und für den sie ein Maass abgeben. Marignac beschäftigte sich seit lange mit ähnlichen Untersuchungen und veröffentlichte darauf seine Resultate<sup>1)</sup>. Er beschäftigte sich zunächst hauptsächlich mit der Rolle des Wassers bei der Reaction und glaubte nicht, dass die obengenannten Autoren in dieser Beziehung sich mit genügenden Garantien versehen hätten. Er arbeitete mit Lösungen verschiedener Concentration, im allgemeinen mit Volumen von 500—600 ccm, und schätzte, dass der Beobachtungsfehler  $\frac{1}{200}^{\circ}$  nicht überschreite. Er erkannte an, dass man für viele Salze die Wirkungen, welche von der Verdünnung herrühren, vernachlässigen kann, unter der Bedingung, dass man Lösungen anwendet, welche nicht mehr als höchstens  $\frac{1}{40}$  Salz enthalten, bei anderen Salzen dagegen zeigen sich die Wirkungen nicht in einem Sinken, sondern in einem Ansteigen der Temperatur, welches mit der Verdünnung wächst; das ist der Fall beim Natriumbisulfat und bei der Schwefelsäure, was bei dem Natriumbisulfat von der Zersetzung des Salzes durch das Wasser herrührt. Wenn man die Lösungen zweier Salze, welche keine doppelte Umsetzung hervorrufen können, mit einander mischt, so ist im allgemeinen die Temperaturveränderung geringer als diejenige, welche beim Vermischen dieser Lösungen mit Wasser hervorgerufen werden würde; im allgemeinen erhält man eine Wärmeentwicklung, wenn zwei Salze nicht befähigt sind, sich mit einander zu vereinigen, Wärmeabsorption dagegen, wenn sie mit einander ein Doppelsalz zu bilden vermögen; übrigens sind diese Temperaturänderungen für Lösungen von  $\frac{1}{40}$  Salzgehalt kaum merklich. Die Schwefelsäure jedoch erzeugt beim Vermischen mit Alkalisulfaten eine beträchtliche Wärmeabsorption.

Beim Verdünnen einer Lösung, welche zwei Salze enthält, die sich nicht zu zersetzen vermögen, ist der thermische Effect ungefähr gleich der algebraischen Summe derjenigen Wärmewirkungen, welche

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 36. 1869, 319.

die beiden Salze einzeln genommen hervorrufen würden. Marignac ist daher der Ansicht, man könne beim Studium der Mischung zweier Lösungen, welche doppelte Umsetzungen hervorzurufen vermögen, die Bedingungen nicht derart herstellen, dass man die thermischen Wirkungen vernachlässigen könne, welche aus der die Reaction selbst begleitenden Veränderung im Zustand der Verdünnung der Flüssigkeiten hervorgehen. Er fragt sich ferner, ob die chemische Reaction sich nicht mit der Wassermenge, in welcher sie vor sich geht, ändern könne, und beweist, dass es sich thatsächlich so verhält, durch das Studium der Einwirkung einiger Säuren auf Salze. Die thermische Wirkung ist je nach der Verdünnung vollkommen verschieden, sie wechselt selbst das Vorzeichen bei der Schwefelsäure und dem Natriumnitrat; es geht also eine chemische Zersetzung mit den Salzen vor und diese Zersetzung wächst mit der Wassermenge. Dasselbe zeigt sich bei den doppelten Umsetzungen der neutralen Salze, welche um so vollständiger zu verlaufen scheinen, je verdünnter die angewandten Lösungen sind.

Endlich bemerkt Marignac die folgende Anomalie in den Versuchen: Wenn man von Lösungen von  $\frac{1}{10}$  ausgeht, so kann man, um zu einer Mischung der beiden Körper in einer Lösung von  $\frac{1}{80}$  zu gelangen, entweder die beiden Lösungen von  $\frac{1}{10}$  unmittelbar mit einander mischen und darauf das siebenfache Volumen Wasser hinzufügen, oder zuerst jede Lösung gesondert auf  $\frac{1}{80}$  verdünnen und sie dann vermischen. Die Summe der thermischen Wirkungen ist in beiden Fällen nicht die gleiche und das zeigt sich in allen ausgeführten Versuchen und stets in demselben Sinne. Man kann diese Thatsache dadurch erklären, dass man annimmt, die nach dem Mischen der Lösungen verdünnte Flüssigkeit nähme nicht vollständig oder unmittelbar denselben Gleichgewichtszustand an, wie derjenige ist, der sich in der Mischung der vorher verdünnten Lösungen herstellt. Nach seinen Untersuchungen über die specifischen Wärmen<sup>1)</sup> sieht er jedoch, dass man den specifischen Wärmen der Lösungen Rechnung tragen muss und dass die beobachtete Abweichung lediglich von dem Einfluss dieser Ursache herrührt, und er schliesst daraus, dass der Verbindungszustand der in einer Lösung enthaltenen Salze unveränderlich ist und dass dieser Zustand sich im Moment, in dem man die Mischung oder die Verdünnung vornimmt, sofort und endgültig herstellt.

In der weiteren Verfolgung seiner Untersuchungen beschäftigte sich Marignac<sup>2)</sup> mit der Bestimmung der specifischen Wärmen wässriger Lösungen; er maass die Temperaturerhöhung, welche in einer bestimmten Gewichtsmenge Flüssigkeit durch Einführung eines

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 39, 1870, 300.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. Archives 39, 1870, 217 u. 273.

warmen Körpers hervorgerufen wird, oder vielmehr er bestimmte die relativen Mengen von Wasser und der zu prüfenden Flüssigkeit, welche durch Hinzufügung der gleichen Wärmemenge die gleiche Temperaturänderung erleiden, indem er so die äusseren störenden Ursachen beseitigte.

In der Fortsetzung dieser Arbeit vergleicht Marignac die Volumänderungen, welche durch die Verdünnung der Lösungen hervorgerufen werden, mit den Aenderungen der specifischen Wärme, welche dieselbe begleiten, indem er unter Benutzung von Dilatometern die Dichten und die Ausdehnungen von wässrigen Salzlösungen zwischen  $0^{\circ}$  und  $35^{\circ}$  festzustellen sucht. Die Volumänderungen wurden auf nahezu  $\frac{1}{140000}$  geschätzt und die Beobachtungen mit all den Vorsichtsmaassregeln wiederholt, welche der peinliche Marignac anzuwenden gewohnt war, wenn es sich um wissenschaftliche Beobachtungen handelte.

Marignac<sup>1)</sup> führte ferner lange und mühsame Untersuchungen aus über die gleichzeitige Diffusion von zwei in derselben Lösung enthaltenen Salzen, und zwar von Salzen derselben Base oder derselben Säure, welche ihm zeigten, dass die Doppelsalze erst in dem Augenblicke entstehen, wo sie sich durch die Krystallisation bilden. Er hoffte eine Beziehung zwischen der gleichzeitigen Diffusionsfähigkeit zweier Salze und ihren bezüglichen Diffusionscoefficienten aufzufinden und damit ein Mittel ausfindig zu machen, um diese letzteren mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, als man es durch directe Versuche vermag, seine Hoffnungen erfüllten sich jedoch nicht, er stellte nur fest, dass die Mischung zweier Salze stets die Diffusionsfähigkeit des weniger diffusiblen derselben vermindert, und er stellte eine Diffusibilitätsreihe der negativen und positiven Principe der Verbindungen, welche er studirte, auf.

Sind die specifischen Wärmen der Salzlösungen derart mit der Natur der Säuren und der Basen verknüpft, dass sie parallele Reihen bilden, der Art, dass man sie annähernd berechnen kann, wie das für die Dichten möglich ist, nachdem man an anderen Salzen den gesonderten Einfluss der Base und der Säure bestimmt hat, oder wechseln dieselben von einem Salz zum anderen aus Ursachen, welche von der Natur der Base und der Säure unabhängig sind? Und wenn sich die letztere Möglichkeit feststellen lässt, giebt es dann eine Beziehung zwischen den Veränderungen in der specifischen Wärme und irgend einer anderen Eigenschaft der Salze, im Besonderen ihrer Neigung, definierte und krystallisirbare Hydrate zu bilden?

Um diese Fragen zu beantworten, unternimmt Marignac<sup>2)</sup> eine Arbeit über die specifischen Wärmen der Lösungen, eine Arbeit,

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 50, 1874, 89.

<sup>2)</sup> Bibl. univ. Archives 55, 1876, 113.

welche er zwei Jahre lang Tag für Tag verfolgte, indem er täglich ein Dutzend Beobachtungen ausführte. Er erkannte, dass die specifische Wärme der Lösungen sich mit steigender Temperatur vergrössert und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösungen sind; dieses Anwachsen ist ein sehr schnelles für gewisse Lösungen, z. B. für das Kupfersulfat, aber die specifischen Wärmen sind nicht allein abhängig von der Natur der Säure und der Base der Salze, obgleich sie zum grossen Theil davon abhängen, und dies scheint nicht in Beziehung zu stehen mit der grösseren oder geringeren Neigung der Salze, sich mit Wasser zu verbinden, sondern vielmehr mit der Existenz dieser definierten und dissociirten Hydrate selbst, deren Menge mit derjenigen des Wassers und mit der Temperatur wechselt.

Gelegentlich einer langen Discussion über die chemischen Aequivalente und die Atomgewichte als Grundlagen eines Bezeichnungssystems, welche vor der Academie der Wissenschaften in Paris während fünf Sitzungen im Mai und Juni 1877 stattfand, sah sich Marignac <sup>1)</sup> dazu veranlasst, auszusprechen, dass wenn man mangels einer allgemeinen Definition die Bedeutung der Aequivalente in den zu ihrer Bestimmung angewandten Methoden suche, man zu dem folgenden Schluss gelange: Die Erfahrung lehrt, dass man jedem Körper, sei er einfach oder zusammengesetzt, eine gewisse Anzahl von Gewichten, die Vielfache von einander sind, zuertheilen kann; dieselben drücken die Verhältnisse aus, nach denen alle Körper sich unter einander verbinden können. Eines dieser Gewichte ist ausgewählt worden, um das Aequivalent des Körpers auszudrücken. Alle Verbindungen entstehen demnach durch die Vereinigung einer einfachen Anzahl von Aequivalenten der verschiedenen Elemente, und wenn man diese durch Symbole, im Allgemeinen durch den ersten Buchstaben des Namens jedes Körpers ausdrückt, so lassen sich die Körper durch wenig complicirte Formeln darstellen; darin liegt die einzige Bedingung, deren Erfüllung von den Aequivalenten verlangt wird. Das Aequivalent stellt also für jeden Körper eine der Gewichtsmengen dieses Körpers dar, welche sich mit andern Aequivalenten zu verbinden vermag, diejenige, welcher man den Vorzug giebt, wird nach drei Regeln ausgewählt, welche nicht immer zu demselben Ergebniss führen.

1. Wenn es sich um analoge Körper handelt, welche dieselbe chemische Rolle spielen, so wählt man als deren relative Aequivalente die Gewichtsmengen, welche einander in den analogen Verbindungen ersetzen, man befolgt indessen dieses Princip nicht bei den Basen und Säuren, man sagt noch, ein Aequivalent Phosphorsäure ist gleichwerthig drei Aequivalenten Salpetersäure etc.

<sup>1)</sup> Bibl. univ. Archives 59, 1877, 233.

2. Man sucht die Aequivalente derart zu wählen, dass die Verbindungen, welche die grösste Analogie mit einander bieten, auch durch ähnliche Formeln wiedergegeben werden. Dieses Princip steht oft im Widerspruch mit dem vorhergehenden (Al und Mg).

3. Wenn die beiden ersten Regeln nicht anwendbar sind, so wählt man das Aequivalent eines Körpers in der Weise, dass man für seine wichtigsten Verbindungen die möglichst einfachen Formeln erhält; durch diese Ueberlegung kann man die Wahl der Aequivalente des Stickstoffs, des Phosphors, des Arsens etc. rechtfertigen. Dieses, sagt er, ist der Sinn der Aequivalente, so wie dieselben angenommen sind und nicht wie sie hätten sein können.

Die Atomgewichte dagegen haben eine einheitliche klare Definition, sie sind die relativen Gewichte der letzten untheilbaren Partikeln eines einfachen Körpers, aber wenn die Definition einfach ist, so ist andererseits die Bestimmung schwierig, und unter all den Beziehungen, welche man zu Hülfe nehmen kann, sind die wichtigsten die Gas- und Dampfdichten, die specifischen Wärmen und die Thatsachen des Isomorphismus. Marignac erkennt an, dass in einzelnen seltenen Fällen diese drei Reihen von physikalischen Eigenschaften nicht zu demselben Resultat führen, man muss, wie Hr. Berthelot sagt, eine Wahl treffen, der Genannte sagte dies aber vor der Academie in ironischer Weise, indem er schloss, man könne diesen Ueberlegungen nicht Rechnung tragen, sobald dieselben die festgestellte Gewohnheit in Verwirrung bringen. Marignac dagegen will, dass man in dem Falle, wo sie alle zu demselben Schluss führen, die Formeln modificire, und falls sie mit einander im Widerspruch stehen, die Thatsachen erforsche, sehe, in welchem Fall eine Anomalie zum Ausdruck kommen könne, und dasjenige Gewicht auswähle, welches der Gesamtheit der Eigenschaften und der Verbindungen am besten Rechnung trägt.

Marignac nimmt nicht die Definition des Atoms an: »die kleinste Menge eines Körpers, welche in die Zusammensetzung einer Molekel eintreten kann«, weil nach ihm das Avogadro'sche Princip noch nicht absolut bewiesen ist, doch muss man hervorheben, dass es keinen einzigen Fall giebt, in dem die Anwendung dieser Definition der Atomgewichte dazu gedient hätte, ein Atomgewicht, welches zuvor durch die oben aufgeführten Erwägungen bestimmt war, festzustellen oder zu verändern; das ist der beste Beweis zu Gunsten der Richtigkeit der Definition.

Marignac zeigt sich als warmer Anhänger der Atomgewichte, und zwar ist es hauptsächlich die Erklärung, welche dieses Bezeichnungssystem für die bei Anwendung der Bezeichnung nach Aequivalenten unverständlichen Fälle des Isomorphismus giebt, was schon frühzeitig seine Bekehrung zu dieser Ansicht herbeigeführt hat.

Wir beenden hier diese sehr unvollständige Analyse der Arbeiten von Marignac in der Hoffnung, dass es uns gelungen sei, seine Laufbahn, wenigstens in ihren Hauptzügen zu schildern. Es ist uns persönlich sehr lieb gewesen, uns dieser Studie hinzugeben, welche uns den gelehrten, bescheidenen und guten Mann, den wir von Herzen liebten, noch mehr schätzen lehrte.

### Verzeichniss der wissenschaftlichen Publicationen von Jean-Charles Galissard de Marignac.

Analyse du minerai de cobalt de la mine appelée »la Sophie« (Grand-Duché de Bade). *Annales des mines* XVIII, 1840, pp. 153—160.

Produits de l'action de l'acide nitrique sur la naphthaline. *Bibl. univ.* XXXII, 1841, pp. 317—328; *Liebig's Annalen* XXXVIII, 1841, pp. 1—13.

Sur un produits liquide qui se forme dans la préparation de l'acide naphthalique. *Bibl. univ.* XXXII, 1841, pp. 328—334; *Liebig's Ann.* XXXVIII, 1841, pp. 13—20.

Note sur l'acide naphthalique. *Bibl. univ.* XXXVI, 1841, pp. 370—384; *Liebig's Annalen* XLII, 1842, pp. 215—226.

Description d'une machine soufflante à colonne d'eau. *Annal. des mines* I, 1842, pp. 69—84.

Sur les poids atomiques du chlore, du potassium et de l'argent. *Bibl. univ.* XV, 1842, pp. 145—158; *Erdm. Journ. prakt. Chem.* XXVI, 1842, pp. 304—307; *Liebig's Annalen* XLIV, 1842, pp. 11—25; Paris, *Comptes rendus* XIV, 1842, pp. 570—573.

Sur la décomposition par la chaleur du chlorate, du perchlorate, du bromate et de l'iodate de potasse. *Bibl. univ.* XLV, 1843, pp. 347—357.

Analyses diverses destinées à la vérification de quelques équivalents chimiques. *Bibl. univ.* XLVI, 1843, pp. 350—377.

Quelques conséquences de la loi de Prout. *Schweiz. Gesell. Verh.* 1843, pp. 62—66.

Analyses de quelques substances minérales (Pennine, chlorite hexagonale) par Marignac et Alfred Descloiseaux. *Ann. d. Chem.* X, 1844, pp. 427—433; *Bibl. univ.* XLIX, 1844, pp. 131—141.

Analyses de la Greenovite. *Bibl. univ.* LIII, 1844, pp. 390—391.

Notices minéralogiques (Gismondine et Phillipsite, Greenovite, Disthène et Staurotide du St. Gothard, Chrichtonite, Fer titané de Washington, Chlorite, Chlorite de Traverselle). *Ann. de Chim.* XIV, 1845, pp. 41—61.

Sur la production et la nature de l'ozone. Paris, *Comptes rendus* XX, 1845, pp. 808—810; *Ann. de Chim.* XIV, 1845, pp. 252—255; *Bibl. univ.*, *Archives de l'électricité* V, 1845, pp. 5—11; *Journ. d. Pharmacie* VII, 1845, pp. 450—454; *Walker, Electr. Mag.* II, 1846, pp. 56—57.

Sur les relations qui existent entre les propriétés physiques et la composition chimique des corps composés. *Bibl. univ.*, *Archives* I, 1846, pp. 1—29, 137—162.

Remarques sur le mémoire de Ch. Gerhardt relatif au poids atomique du chlore. *Bibl. univ., Archives* I, 1846, pp. 53—60; *Liebig's Annalen* LIX, 1846, pp. 284—290.

On Messrs. Lyon Playfair and Joule's Memoir on atomic volume and specific gravity (Transl.). *Phil. Magaz.* XXVIII, 1846, pp. 527—532.

Notices minéralogiques (Epidote, Humite ou Chondrolite du Vésuve, Pinite, Gigantolite). *Bibl. univ., Archives* IV, 1847, pp. 148—162; *Journ. d. Pharm.* XII, 1847, pp. 150—152.

Notices minéralogiques (Liébénérite, Diaspore cristallisé du St. Gothard; Tourmaline, forme nouvelle; Mica, Pléonaste métamorphosé de Monzoni). *Bibl. univ., Archives* VI, 1847, pp. 293—304; *Journ. d. Pharm.* XIII, 1848, pp. 290—292.

Sur les poids atomiques du cérium, du lanthane et du didyme. *Bibl. univ., Archives* VIII, 1848, p. 265, et XI, 1849, pp. 21—30; *Ann. de Chim.* XXVII, 1849, pp. 209—231; *Erdm., Journ. Prakt. Chem.* XLVIII, 1849, pp. 406—424; *Liebig's Annalen* LXXI, 1849, pp. 306—314.

Sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure. Genève, *Mém. Soc. phys.* XII, 1849, pp. 233—254; *Ann. de Chim.* XXVII, 1849, pp. 315—333; *Liebig's Annalen* LXXII, 1849, pp. 55—73; *Bibl. univ., Archives* XII, 1849, p. 51.

Recherches sur l'azoture de bore. Genève, *Mém. Soc. phys.* XII, 1849, pp. 357—380; *Bibl. univ., Archives* XVII, 1851, pp. 159—160; *Liebig's Annalen* LXXIX, 1851, pp. 247—248.

Remarques à l'occasion d'un mémoire de M. Delafosse: »Sur une relation importante qui se manifeste, en certains cas, entre la composition atomique et la forme cristalline des minéraux.« *Bibl. univ., Archives* XVII, 1851, pp. 33—46.

Note sur les expériences de M. Foucault, relatives à la déviation du plan d'oscillation du pendule produite par la rotation de la terre. *Bibl. univ., Archives* XVII, 1851, pp. 116—130.

Analyse d'un calcaire hydraulique exploité près de Thonon (Chablais) ou du ciment-pierre de la Drance. *Bibl. univ., Archives* XVIII, 1851, pp. 50—53.

Recherches sur le didyme et sur ses principales combinaisons. *Ann. de Chim.* XXXVIII, 1853, pp. 148—177; *Erdm. Journ. Prakt. Chem.* LIX, 1853, pp. 380—404; *Bibl. univ., Archives* XXIV, 1853, p. 278.

Recherches sur la congélation et l'ébullition des hydrates de l'acide sulfurique. *Bibl. univ., Archives* XXII, 1853, pp. 225—239; *Ann. de Chim.* XXXIX, 1853, pp. 184—196; *Erdm. Journ. Prakt. Chem.* LXI, 1854, pp. 45—55.

Ueber schwefelsaures Nickeloxydul. *Liebig's Annalen* XCVII, 1856, pp. 294—295.

Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Paris, *Comptes rendus* XLII, 1856, pp. 288—290; Genève, *Mem. Soc. phys.* XIV, 1855, pp. 202—286; *Bibl. univ., Archives* XXXI, 1856, p. 170—172.

Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels. *Annal. des mines* IX, 1856, pp. 1—51; XII, 1857, pp. 1—74; XV, 1859, pp. 221—290; *Bibl. univ., Archives* XXXVI, 1857, pp. 207—209.

Sur les relations existant entre certains groupes de formes cristallines appartenant à des systèmes différents. Paris, *Comptes rendus* XLV, 1857, pp. 650—652.

Sur le équivalents chimique du baryum, du strontium et du plomb. *Bibl. univ., Archives* I, 1858, pp. 209—227; *Erdm. Journ. Prakt. Chem.* LXXIV, 1858, pp. 209—218; *Liebig's Annalen* CVI, 1858, pp. 165—171.

Sur l'isomorphisme des fluosilicates et de fluostannates et sur le poids atomique du silicium. Paris, *Comptes rendus* XLVI, 1858, pp. 854—857; *Bibl. univ., Archives* II, 1858, pp. 89—101; *Erdm. Journ. prakt. Chem.* LXXIV, 1858, pp. 161—164; *Liebig's Annalen* CVII, 1858, pp. 94—96.

De l'application de l'étude des formes cristallines à la recherche des poids atomiques des corps simples et des formules atomiques des corps composés. *Bibl. univ., Archives* VI, 1859, pp. 105—124.

Sur le poids atomique du graphite trouvé par Brodie. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* VIII, 1860, pp. 30—40.

Recherches sur les fluozirconates et sur la formule de la zircone. Paris, *Comptes rendus* L, 1860, pp. 952—955; *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* 1860, pp. 121—125; *Erdm. Journ. prakt. Chem.* LXXX, 1860, pp. 426—429; *Liebig's Annalen* CXVI, 1860, pp. 359—364.

A propos des recherches de Stas sur les rapports réciproques des poids atomiques. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* IX, 1860, pp. 97—107.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates. Formule de la zircone. *Ann. de Chim.* LX, 1860, pp. 257—307; *Erdm. Journ. prakt. Chem.* LXXXIII, 1861, pp. 201—309.

Ueber die Analyse der borsäuren Salze und der Fluorbor-Verbindungen. *Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem.* I, 1862, pp. 405—410; *Chemical News* VIII, 1863, pp. 75—76.

Recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. Paris, *Comptes rendus* LV, 1862, pp. 888—892; *Liebig's Annalen* CXXV, 1863, pp. 362—367.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Ann. de Chim.* LXIX, 1863, pp. 5—86.

Forme cristalline du sulfate de thorine. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XVIII, 1863, p. 345.

Recherches sur les acides silicotungstiques et note sur la constitution de l'acide tungstique. *Ann. de Chim.* III, 1864, pp. 5—76; *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XX, 1864, pp. 5—14; *Journ. prakt. Chem.* XCIV, 1865, pp. 356—380; Paris, Acad. sc., *Compt. rend.* LVIII, 1864, pp. 809—812; *Ann. Chem. Pharm.* CXXXII, 1864, 25—31.

Considérations théoriques à l'occasion du mémoire de M. Karl Than: «Sur la densité anormale de la vapeur du sel ammoniac.» *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXII, 1865, pp. 5—14.

Description des formes cristallines des molybdates alcalins. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIII, 1865, pp. 5—25.

Recherches sur les combinaisons du niobium. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIII, 1865, pp. 167—182, 249—282; *Ann. Chem. Pharm.* IV (Suppl.-Bd.), 1865—1866, pp. 273—350; *Journ. prakt. Chem.* XCVII, 1866, pp. 449—465.



Remarques sur le mémoire de M. Stas, intitulé: »Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques etc.« *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIV, 1865, pp. 371—376; *Ann. Chem. Pharm.* IV (Suppl.-Bd.), 1865—1866, pp. 201—206; *Ann. de Chim.* IX, 1866, pp. 243—248; *Chemical News* XIV, 1866, pp. 279—280.

Sur les combinaisons hyponiobiques. Paris. Acad. sc., *Compt. rend.* LX, 1865, pp. 234—237; *Ann. Chem. Pharm.* CXXXV, 1865, pp. 49—54; *Journ. prakt. Chem.* XCIV, 1865, pp. 304—308.

Sur la constitution de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique et sur leur association dans le règne minéral. Paris, Acad. sc., *Compt. rend.* LX, 1865, pp. 1355—1357; *Ann. Chem. Pharm.* CXXXVI, 1865, pp. 295—298.

Recherches sur les combinaisons du niobium. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXV, 1866, pp. 5—33; *Ann. de Chim.* VIII, 1866, pp. 5—75.

Recherches sur les combinaisons du tantale. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXVI, 1866, pp. 89—116; Paris, Acad. sc., *Compt. rend.* LXIII, 1866, pp. 85—87; *Ann. Chem. Pharm.* IV (Suppl.-Bd.), 1865—1866, pp. 350—377; *CXL*, 1866, pp. 153—156; *Ann. d. Chim.* IX, 1866, pp. 249—276.

Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXVIII, 1867, p. 5—19; *Ann. de Chim.* X, 1867, pp. 371—385; *Ann. Chem. Pharm.* CXLV, 1868, pp. 237—253.

Essais sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique. Analyse de l'aschynite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIX, 1867, pp. 265—291; *Journ. prakt. Chem.* CII, 1867, pp. 448—454; *Ann. de Chim.* XIII, 1868, pp. 5—29.

Ueber Hermann's Untersuchungen, das Niobium, Tantal und Ilmenium betreffend. *Journ. prakt. Chem.* CI, 1867, pp. 459—468.

Recherches sur la réduction du niobium et du tantale. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXI, 1868, pp. 89—103. Paris, Acad. sc., *Compt. rend.* LXVI, 1868, pp. 180—183; *Journ. prakt. Chem.* CVI, 1869, pp. 152—155.

Sur la chaleur latente de volatilisation du sel ammoniac et de quelques autres substances. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXIII, 1868, pp. 169—198; Paris, Acad. sc., *Compt. rend.* LXVII, 1868, pp. 877—880; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch.* 1868, pp. 262—263; Paris, *Bull. Soc. Chim.* XI, 1869, pp. 225—227; *Ann. Chem. Pharm.* CXLIV, 1869, pp. 351—356; *Phil. Mag.* XXXVII, 1869, pp. 318—320.

De l'influence de l'eau sur les doubles décompositions salines et sur les effets thermiques qui les accompagnent. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXVI, 1869, pp. 319—337; Paris, Acad. sc., *Compt. rend.* LXIX, 1869, pp. 1180—1183; *Ann. Chem. Pharm.* CLV, 1870, pp. 185—204; *Zeitschr. für Chem.* VI, 1870, pp. 69—71.

Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations de quelques dissolutions. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXIX, 1870, pp. 217—249, 273—303; *Ann. de Chim.* XXII, 1871, pp. 385—444; *Phil. Mag.* XLI, 1871, pp. 134—153.

De l'influence prétendue de la calcination sur la chaleur de dissolution des oxydes métalliques. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLII, 1871, pp. 209—219.

Notices chimiques et crystallographiques sur quelques sels de glucine et des métaux de la célite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLVI, 1873, pp. 193—217; *Annales de chimie et de physique* XXX, 1873, pp. 45—69.

Sur la solubilité du sulfate de chaux et sur l'état de sursaturation de ses dissolutions. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLVIII, 1873, pp. 120—128.

Sur la diffusion simultanée de quelques sels. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* L, 1874, pp. 89—122; *Annales de chimie et de physique* II, 1874, pp. 546—581.

Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LV, 1876, pp. 113—135; *Annales de chimie et de physique* VIII, 1876, p. 410.

Sur les équivalents chimiques et les poids atomiques comme base d'un système de notation. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LIX, 1877, pp. 233—249; *Moniteur scientifique* VII, p. 9—20.

Observations à propos d'une lettre de M. Berthelot à M. de Marignac sur les systèmes de notations chimiques. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LX, 1877, pp. 343—350.

Sur les terres de la gadolinite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LXI, 1878, pp. 283—295; *Annales de chimie et de physique* XIV, 1878, pp. 247—258; *Chemical News* 38, p. 215.

L'ytterbine, terre nouvelle contenue dans la gadolinite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LXIV, 1878, pp. 87—107. Paris, *Compt. rend.* LXXXVII, p. 578.

Sur les terres de la samarskite. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* III, 1880, pp. 413—438; Paris, *Compt. rend.* XC, 1880, pp. 899—903; *Annales de chimie et de physique* XX, 1880, p. 535.

Vérification de quelques poids atomiques: bismuth, manganèse, magnésium et zinc. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* X, 1883, pp. 5—27, 193—224; *Rec. Travaux chimiques Pays-Bas* III, p. 310.

Sur une prétendue association par cristallisation de corps n'offrant aucune analogie de constitution atomique. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XI, 1884, pp. 399—407; *Bull. Soc. chim.* XLI, 1884, p. 541; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch.* 1884, p. 2831.

Proportion de matière organique contenue dans l'eau du Rhône. *Mémoires de la Soc. de physique et d'hist. nat. de Genève*, t. XXIX, 1<sup>re</sup> partie; *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XI, 1884, pp. 538—540.

Réflexions sur le groupe des terres rares. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XVII, 1887, pp. 373—389.

### **Analysen und kritische Bemerkungen über die folgenden Arbeiten:**

Poids atomiques de l'argent et du carbone. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* III, 1846, pp. 269—271.

Recherches cristallographiques de Nicklès. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XII, 1849, pp. 236—238.

Sur l'affinité chimique, par H. Debus. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXII, 1853, p. 273.

Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles, par J. Malaguti. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXII, 1853, p. 386.

Sur l'affinité chimique, par Buusen. *Bibl. univ., Archiv sc. phys. nat.* XXIII, 1853, pp. 87—92.

Sur un nouveau degré d'oxydation de l'hydrogène, par Baumert. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIV, 1853, pp. 381—385.

Sur le bromure de titane et le poids atomique de ce métal, par A. W. Hofmann. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXII, 1856, pp. 230—232.

Densité de l'ozone, par Andrews et Tait. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* I, 1858, p. 81.

Observations sur les équivalents du nickel et du cobalt, trouvés par Schneider. *Bibl. univ. Archives sc. phys. nat.* I, 1853, pp. 372—376.

Température de l'eau à l'état sphéroïdal, par S. de Luca. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* IX, 1860, pp. 72—74.

Sur les relations volumétriques de l'ozone, par Andrews et Tait. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XI, 1861, pp. 153—156.

A propos du manuel de minéralogie de A. Descloiseaux. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XIV, 1862, p. 410.

A propos de »Einleitung in die Krystallographie« de H. Kopp. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XV, 1862, p. 69.

A propos de la Chimie physique et physiologique de Buff, Kopp et Zamminer. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XVIII, 1863, p. 173.

A propos de la théorie générale de l'exercice de l'affinité, par Maumené. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXII, 1865, p. 76.

Recherches critiques sur la constitution des composés du niobium, par H. Sainte-Claire Deville et L. Troost. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIII, 1865, p. 222.

Sur les métaux des minéraux tantalifères, par Bloomstrand. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXIII, 1865, pp. 326—328.

Réponse à M. Hermann au sujet de mes recherches sur le niobium et l'ilménium. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXVII, 1866, p. 373.

Sur les relations entre le poids moléculaire et la pesanteur spécifique des corps à l'état gazeux, de Aug. Horstmann. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXII, 1868, p. 232.

Sur la densité de vapeur du sulfure d'ammonium, par Aug. Horstmann. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXII, 1868, p. 236.

Poids atomique du lanthane, par Zschiesche. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXII, 1868, pp. 317—319.

Sur le lavage des précipités, par R. Bunsen. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXIV, 1869, p. 273.

Recherches thermochimiques, par Julius Thomson. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXVI, 1869, p. 301.

Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, par H. Sainte-Claire Deville. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXVIII, 1870, p. 365.

Chlorure double de platine et de glucinium, de Julius Thomson. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XXXIX, 1870, pp. 374—376.

Chaleur de combustion du magnésium, indium, cadmium et zinc. De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison, par A. Ditte. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* 1871, p. 432.

Propriétés moléculaires des solutions salines considérées au point de vue des densités, par Alph. Valson. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLII, 1871, p. 92.

Décomposition du chlorure de manganèse, par F. W. Krecke. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLIII, 1872, pp. 425—427.

Chaleur spécifique du carbone, par H. F. Weber. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLIV, 1872, p. 172.

Solubilité des mélanges de sels, par Rüdorf. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLVII, 1873, pp. 151—154.

Dissociation cristalline, par Favre et Valson. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* XLVIII, 1873, pp. 350—355.

Recherches de Clève sur les combinaisons du lanthane, didyme, yttrium et erbium. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* L, 1874, pp. 212—214.

A propos des »contributions à la théorie des flammes éclairantes«, par Karl Heumann. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LVI, 1876, p. 286.

Observations sur le mémoire de M. R. Weber, sur l'anhydride sulfurique. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LVIII, 1877, pp. 228—232.

Observations sur un mémoire de M. Lawrence Smith relatif aux terres du cérium et sur le mosandrum. *Bibl. univ., Archives sc. phys. nat.* LXIII, 1878, pp. 172—174.

---