

Über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution*

von

Herrn Dr. P. Groth
in Berlin.

Es ist eine, bereits vor langer Zeit, von BERZELIUS nämlich, ausgesprochene, und mehrfach wiederholte Ansicht, dass die Mineralogie nur ein Theil der Chemie sei. Dieser Anschauung folgend, muss man die Chemie definiren als „die Wissenschaft von den materiellen Eigenschaften und Veränderungen der Körper“. Andererseits ist von nicht geringeren Autoritäten, wahrscheinlich zuerst von dem geistvollen Begründer der neueren Typentheorie, GERHARDT, eine andere Ansicht über die Umgrenzung des Gebietes der Chemie aufgestellt worden. Nach dieser habe sich die genannte Disciplin streng genommen nur zu beschäftigen mit den stofflichen Veränderungen, durch welche die Körper entstehen, und welche mit ihnen unter der Einwirkung anderer vor sich gehen, also gleichsam mit ihrer Vergangenheit und Zukunft. Ihre Gegenwart, d. h. die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften der fertig gebildeten chemischen Verbindungen, müsse zwar in den Lehrbüchern der Chemie aufgeführt werden, weil dieselbe das Signalement des Körpers, die Mittel ihn zu erkennen, enthält, sie sei aber eigentlich nicht in das Gebiet der Chemie selbst gehörig.

Unter den gesammten physikalischen Eigenschaften, welche einen Körper charakterisiren, steht eine obenan, d. i. seine Krystallform. Die Fähigkeit, zu krystallisiren, ist es fast allein, welche einen Stoff in völliger Reinheit von anderen abzu-

* Ausz. a. d. Habilitations-Rede z. Erl. d. ven. leg. a. d. Berl. Univ. geh. 1870.

sondern gestattet, — und selbst ein Chemiker, der nicht das geringste Interesse für die Krystallform haben sollte, wird einen krystallisirenden Körper mit Vorliebe in chemischer Hinsicht weiter studiren, während er die nicht zum Krystallisiren zu bringenden, öligen oder harzigen Gemenge, welche ihm im Verlaufe seiner Versuche ja nicht selten begegnen, mit der üblichen Bemerkung „wurde nicht weiter untersucht“ bei Seite legt. Man kann mit Bestimmtheit die Behauptung aussprechen, dass jeder Körper die Fähigkeit besitzt, bestimmte Krystallform anzunehmen, wenn wir auch bei vielen derselben bisher noch nicht die dazu nöthigen Umstände, als Temperatur, Druck u. s. w. herzustellen im Stande sind. Mit den morphologischen Eigenschaften eines Körpers hängen ausserdem alle übrigen physikalischen in innigster Weise zusammen, so seine optischen, electricischen, thermischen etc.

Wenn nun eine besondere Wissenschaft die gesammte Kenntniss dieser Eigenschaften für alle Körper enthalten soll, so deutet die vorwiegende Wichtigkeit der Krystallform im Verhältniss zu den übrigen schon darauf hin, welcher Disciplin diese Aufgabe zufallen muss. Die Mineralogie, als die Kenntniss der physikalischen Eigenschaften aller einzelnen Körper, bildet dann mit der Chemie, in dem oben angeführten beschränkteren Sinne genommen, ein zusammengehöriges Ganze, welches man dann „Chemie im weiteren Sinne“ oder wie sonst, nennen mag.

Allerdings hat man die Mineralogie früher in einem weit beschränkteren Sinne aufgefasst, indem man ihr eine völlig willkürliche, fortwährend veränderliche, also jeder wissenschaftlichen Begründung entbehrende Grenze gezogen hat. Sie war nach jenem Begriffe „die Kenntniss derjenigen chemischen Verbindungen, welche in dem kleinen Stück der Erdrinde, welches wir von der Oberfläche bis zu einer geringen Tiefe, und sehr mangelhaft, kennen, zufällig der chemischen Zersetzung durch die kräftigen Agentien: Zeit, Wasser und Kohlensäure, entgangen sind, und die sich ausserdem in solchen Quantitäten gefunden haben, dass wir sie als mineralogische Handstücke in unseren Sammlungen niederlegen können. Es ist klar, wie lückenhaft diese Reihe chemischer Verbindungen ist, und dass ihre

Lücken nur ausgefüllt werden können durch die im Laboratorium erfolgte Darstellung der verbindenden Zwischenglieder, welche die Natur uns nicht, oder nur in kleinen, den anderen zuge-
mischten Quantitäten, erhalten hat. Daher die fruchtlosen Ver-
suche, die Mineralien, diese vereinzelt Glieder der grossen
Reihe der chemischen Verbindungen, in ein naturhistorisches Sys-
tem zu bringen, wie Pflanzen und Thiere. Von jener künst-
lichen Abgrenzung der Mineralogie schreibt es sich her, dass
diese Grenze bei jeder Entdeckung eines neuen Minerals zu ver-
schieben war, und wenn man die Charakteristik einer chemischen
Verbindung heute aus ihrem Gebiet verweisen musste, weil sie
nur künstlich dargestellt sei, so konnte man morgen gezwungen
sein, sie aufzunehmen, wenn sie indess ein Beobachter irgend-
wo auf der Erde natürlich vorkommend gefunden hatte. Noch
zahlreicher sind die Fälle, wo die Kennzeichen einer Substanz
nur an der künstlich dargestellten genau erforscht werden kön-
nen, wo man also andernfalls die unvollständig bekannten, wie
sie der natürlich vorkommende, oft unreine Körper zeigt, — in
der Mineralogie, die vollständige Charakteristik des künstlich
dargestellten aber in der Chemie abhandeln müsste. Wenn
nun auch noch heutzutage einzelne Mineralogen an der früher
ziemlich allgemeinen Nichtbeachtung der künstlichen Substanzen
festgehalten haben, so ist es dagegen seit Jahrzehnten das Be-
streben der Mehrzahl derselben gewesen, durch die Untersuchung
auch dieser Körper die Mineralogie zu erweitern, und die Kennt-
niss, namentlich der krystallographischen Gesetze dadurch zu
vervollständigen, für welche gerade mit Hülfe der künstlichen
Krystalle zahlreiche wichtige Daten gewonnen worden sind.
Wenn man sich in's Gedächtniss ruft, dass in dieser Richtung
thätig sind oder waren: MITSCHERLICH, G. ROSE, MARIGNAC, DES-
CLOIZEAUX, SELLA, SCACCHI, RAMMELSBERG, BROOKE, GRAILICH, VOM
RATH, v. LANG, ZEPHAROVICH u. A., so kann man wohl behaupten, dass
jene frühere Auffassung der Mineralogie als überwunden be-
trachtet werden muss.

Die Mineralogie in diesem weiteren Sinne, in dem man sie,
im Gegensatz zu der von WERNER und MOHS, als „moderne
Mineralogie“ bezeichnen könnte, als „die gesammte Kennt-
niss der Eigenschaften der chemischen Verbindungen (und Ele-

mente)“, nimmt in rein wissenschaftlicher Beziehung einen ebenbürtigen Rang neben ihrer, allerdings durch ihren eminenten Einfluss auf das Culturleben der Menschheit weit wichtigeren Schwesterwissenschaft, der Chemie, ein. Sie erhält den Rang einer exacten Naturwissenschaft dadurch, dass sie, wie diese, einen theoretischen Theil besitzt, der gerade so, wie die theoretische Chemie die allgemeinen Gesetze enthält, nach welchen die stofflichen Veränderungen der Materie vor sich gehen, so sich mit den Gesetzen beschäftigt, welche die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Körper mit einander, und mit den chemischen, verknüpfen. Die Erforschung dieser Gesetze ist aber nur möglich durch die Ausdehnung des Gebietes der Mineralogie über alle chemischen Verbindungen, da die natürlichen nur durch die künstlichen completirt werden, ja für manche der krystallographischen Gesetze sich nur unter den letzteren, die ja selbstverständlich an Zahl die natürlichen weit übertreffen, Beispiele vorfinden. Endlich kann man auch nur bei jenen den Einfluss der verschiedenen Umstände auf ihre Bildung studiren, da man nur bei ihnen die Bedingungen, unter denen sie sich bilden, also Temperatur, Concentration der Lösung u. s. w., willkürlich ändern kann.

Die Aufgabe des theoretischen Theils der Mineralogie ist darnach eine zweifache: erstens hat sich dieselbe zu beschäftigen mit der Erforschung der Gesetze, welche den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und der Krystallform regeln.

Die Geschichte dieses Theils der Wissenschaft beginnt mit der Entdeckung der Isomorphie durch MITSCHERLICH *. Dieser, im Jahre 1819, nach Vollendung seiner chemischen Studien in Göttingen, nach Berlin übersiedelnd, beschäftigte sich hier mit der Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze, welche ihm, wegen der von anderen abweichenden Art ihrer Sättigungsstufe, besonders interessant erschienen. Dabei bemerkte er, ohne selbst Kenntnisse in der Krystallographie zu besitzen, dass die entsprechenden Salze beider Säuren, obgleich von der einen nicht das Mindeste in dem Salz der anderen enthalten war, doch,

* Vgl. G. ROSE, Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XX, 621.

soweit es der Augenschein beurtheilen liess, oft eine gleiche Form hatten. Wenn sich auch MITSCHERLICH, wie bemerkt, noch gar nicht mit Krystallographie beschäftigt hatte, so sah er doch ein, dass die gleiche Form ganz verschiedenartig zusammengesetzter Körper, wenn sie sich bestätigte, eine Thatsache von der grössten Wichtigkeit sein würde, und dass er deshalb genöthigt sei, sich näher mit der Krystallographie bekannt zu machen. Er wandte sich daher an seinen Freund, Herrn G. ROSE, den er damals eben erst kennen gelernt hatte, und dessen Erfahrungen benutzend, untersuchten Beide gemeinschaftlich die Kalium- und Ammoniumsalze der beiden ebengenannten Säuren, also das phosphorsaure und das arsensaure Kalium und Ammonium. In der That fanden sie ihre Form gleich, und da diese vier Salze sämmtlich eine gleiche chemische Formel haben, wenn man die verschiedenen Radicale darin gleichwerthig setzt, also P mit As, Ka mit Am, so liess diese Thatsache MITSCHERLICH das wichtige Gesetz erkennen, dass von der Gleichheit der chemischen Formel die Gleichheit der Krystallform abhängt. — Weiterhin wurde das Gesetz geprüft und bestätigt durch die Untersuchung einer Reihe schwefelsaurer Salze, der von Cu, Zk, Co, Ni, Mn, wobei sich herausstellte, dass nur die Salze mit gleichem Gehalt an Krystallwasser gleiche, die mit verschiedenem Wassergehalt verschiedene Krystallform hatten. MITSCHERLICH vollendete, genau vor 50 Jahren, diese Untersuchungen in Stockholm, wohin er sich begeben hatte, um unter BERZELIUS, dessen berühmter Namen Schüler aus allen Theilen Europa's dorthin zog, zu arbeiten, und er bezeichnete nun die Erscheinung gleicher Krystallform bei analoger chemischer Formel mit einem besonderen Namen: „Isomorphie“.

MITSCHERLICH hat aber nicht nur das Fundament zu der, für die Chemie und Mineralogie von da ab immer wichtiger werdenden Lehre des Isomorphismus gelegt, sondern hat auch vielleicht am meisten zu ihrem weiteren Ausbau beigetragen. Kein Chemiker oder Mineralog hat wohl die Zahl der bekannten Gruppen von isomorphen Körpern so vermehrt, wie er, Wenige so viele Krystalle dargestellt und gemessen. Besonders fruchtbar und reich an neuen Erfahrungen war das erste Jahrzehnt nach der Entdeckung und allgemeinen Durchführung der Isomorphie. So

steht mit ihr im innigsten Zusammenhang die epochemachende Auffindung der Selensäure durch MITSCHERLICH*. Um Selen aus Selenblei zu gewinnen, wurde dieses mit Salpeter geschmolzen; die Lösung gab Krystalle von der Form des K_2SO_4 ; diess war hinreichend, um die bis dahin unbekanntere höhere Oxydationsstufe des Selen zu erkennen. MITSCHERLICH's weitere Untersuchungen über die Salze der Selensäure haben ihr wesentliches Interesse in der Durchführung jener ersten Beobachtung durch das ganze Gebiet dieser Salze, welche in ihrer vergleichenden Zusammenstellung mit den entsprechenden schwefelsauren und chromsauren Verbindungen eine reiche Zahl von Beispielen für alle mannigfaltigen Abstufungen darbieten, welche innerhalb der Grenzen des Isomorphismus möglich sind.

Bei den weiteren Fortschritten auf diesem Gebiete zeigte sich, dass isomorphe Körper nicht nur analoge Formel und gemeinsame Krystallform haben, sondern ausserdem auch noch die Eigenschaft besitzen, in beliebigen relativen Mengen zusammen zu krystallisiren — zu Krystallindividuen, welche die Form der einzelnen sie componirenden Substanzen haben, aber nicht als mechanische Mischungen derselben aufzufassen sind, sondern als chemische, d. h. solche, welche innerhalb der Krystallmolecul vor sich gehen. Mischen wir z. B. die Lösungen der beiden isomorphen Salze K_2SO_4 und K_2CrO_4 zusammen, so setzen sich beim Verdunsten der Flüssigkeit Krystalle aus derselben ab, welche beide Säuren enthalten, aber in verschiedenem Verhältniss, je nach der in der Lösung vorhandenen Menge derselben, deren verschiedenen Löslichkeit u. s. w. Diese Krystalle sind aber durchsichtig, vollkommen homogen, und besitzen physikalische Eigenschaften, welche zwischen denen des schwefelsauren und chromsauren Salzes stehen. Sie können also nicht mechanische Gemenge beider sein, sondern die Mischung muss innerhalb der Molecul stattgefunden haben; — man muss sich vorstellen, dass in einem Krystallmolecul von K_2SO_4 eine sehr grosse Anzahl von K, S und O-Atomen, natürlich in dem Zahlenverhältniss 2 : 1 : 4, enthalten sei, und dass die Mischung dadurch entstehe, dass eine gewisse Anzahl von S-Atomen, ohne Änderung der

* Vgl. WOHLWILL, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 176.

Krystallform des Ganzen, durch ebenso viele Cr-Atome ersetzt sei. Im K_2SO_4 kann also bei gleichbleibender Krystallform ein beliebiger Theil des S durch die äquivalente Menge Cr vertreten werden, kurz ausgedrückt: in diesem Salz kann eine isomorphe Vertretung des S durch Cr stattfinden.

Die Resultate solcher theilweisen Vertretungen, die sogenannten isomorphen Mischungen, sind nun unter den in der Natur vorkommenden chemischen Verbindungen weit häufiger, als reine einfache Verbindungen. Wenn man z. B. ein Kalkcarbonat fand, welches neben Ca noch Mg und Fe enthielt, so wurde letzteres vor der Entdeckung der Isomorphie als eine Verunreinigung, welche mit der Krystallform nichts zu thun habe, aufgefasst. In diesem Falle fehlt jedoch für die in der Verbindung enthaltene Quantität Kohlensäure Etwas an der äquivalenten Menge Ca, um die Verbindung $1Ca, 1C$ und $3O$ herzustellen. Die vorhandenen Antheile Mg und Fe stehen zu dieser fehlenden Menge jedoch in äquivalentem Verhältniss, die Substanz ist also nicht $CaCO_3$ mit einer Verunreinigung von Mg und Fe, sondern eine Mischung der drei isomorphen Carbonate $CaCO_3, MgCO_3$ und $FeCO_3$, oder, was dasselbe sagt, es ist $CaCO_3$, in welchem ein Theil des Ca durch die äquivalente Menge des Mg und Fe vertreten ist. — Da, wie erwähnt, die Mehrzahl der Mineralien solche isomorphe Mischungen sind, so ist es klar, dass durch MITSCHERLICH'S Entdeckung die Ansichten über die chemische Constitution der Mineralien eine vollständige Umwandlung erfahren mussten.

Seitdem die Vervollkommnung der Instrumente es gestattete, Krystallwinkel mit einer gewissen Schärfe zu bestimmen, hat man erkannt, dass dieselben bei isomorphen Körpern nicht absolut gleich, sondern nur sehr ähnlich sind. Das Gesetz der Isomorphie ist, wie etwa das MARIOTTE'SCHE in der Physik, nur ein annäherndes, da sich bei unzweifelhaft isomorphen Stoffen Differenzen in den Kantenwinkeln bis zu mehreren Graden finden. Es ist desshalb nicht selten, dass zwei Verbindungen zufällig sehr ähnliche Verhältnisse ihrer Krystallform zeigen, ohne dass sie chemisch in irgend einem Zusammenhange ständen, welche Erscheinung man auch ganz überflüssiger Weise mit dem Namen „geometrischer Isomorphismus“ belegt hat. Wichtig für die Un-

terscheidung solcher zufälliger Ähnlichkeit von wirklicher Isomorphie ist für letztere die Übereinstimmung im Habitus, der Krystallform, in der Spaltbarkeit u. a. physikalischen Kennzeichen, entscheidend ist aber nur die Eigenschaft der betreffenden Körper, zu isomorphen Mischungen in beliebigem Verhältniss zusammenzukrystallisiren. Hält man diese Unterscheidung fest, so ist es leicht, gesetzmässige von zufälliger Ähnlichkeit der Form zu trennen, und alsdann zeigt sich, dass der Gleichheit der Krystallform stets die Analogie der chemischen Constitution entspricht, beide also in irgend einem Causalnexus stehen müssen.

Einen gewissen Spielraum besitzt indessen die Verschiedenheit der chemischen Constitution immer noch innerhalb des Rahmens des Isomorphismus, so dass es streng isomorphe Verbindungen gibt, welche nur sehr ähnliche, aber nicht völlig gleiche Constitution haben. So erfüllen z. B. die beiden Salze KClO_4 und KMnO_4 alle Bedingungen der Isomorphie, ihre Krystallformen sind ebenso nahe übereinstimmend, als es bei anderen der Fall ist, sie mischen sich in beliebigen Verhältnissen zu homogenen Krystallindividuen von derselben Form, welche Überchlorsäure und Übermangansäure neben einander enthalten. Dennoch ist ihre chemische Constitution nicht streng die gleiche, an Stelle des einwerthigen Chlor-Atoms der einen Verbindung befindet sich in der anderen ein vier-, resp. ein zweiwerthiges Element, das Mangan.

Solcher Beispiele haben sich bei fortgesetzter Untersuchung noch mehrere gezeigt, welche übereinstimmend beweisen, dass eigentliche Isomorphie stattfinden kann noch bei einer gewissen Verschiedenheit der chemischen Constitution. So lange diese Abweichungen von dem Gesetze, in seiner ursprünglichsten Einfachheit, noch nicht erklärt sind, darf man auch das Auftreten der Gleichheit der Krystallform bei verschiedenen Körpern nie als einzige Grundlage zu Schlüssen über die Analogie ihrer atomistischen Constitution benutzen. So ist z. B. die Vierwerthigkeit des Silicium, also auch die Zusammensetzung der Kieselsäure, zwar durch die wichtige Entdeckung der Isomorphie gewisser Fluordoppelsalze des Si mit entsprechenden des vierwerthigen Ti durch MARIIGNAC, sehr wahrscheinlich gemacht, aber doch erst zur unumstösslichen Gewissheit geworden durch

die Kenntniss der Dampfdichte der flüchtigen Silicium-Verbindungen.

Ebensowenig haben bis jetzt eine genügende Erklärung gefunden andere eigenthümliche Erscheinungen auf diesem Gebiete, unter welchen besonders aufzuführen ist die Ähnlichkeit der Krystallwinkel bei Stoffen, welche in verschiedenen Systemen krystallisiren, verbunden mit gewissen gegenseitigen Beziehungen in Hinsicht ihrer chemischen Constitution.

Zu den hervorragendsten Beispielen dieser Classe von Substanzen gehören zwei wichtige Mineralien, die Feldspatharten Orthoklas und Albit, welche bei durchgehender Ähnlichkeit ihrer Krystallformen und Winkel doch verschiedenen Symmetriesystemen, das eine dem monoklinen, das andere dem triklinen, angehören. Dabei haben beide Mineralien nicht nur ganz gleiche chemische Formel, nur mit dem Unterschied, dass das eine Na, für Ka bei dem anderen, enthält, sondern jedes derselben tritt niemals rein, sondern stets mit einem Antheil der anderen Verbindung, also unzweifelhaft in isomorpher Mischung, auf.

Noch zahlreicher finden sich Substanzen, welche chemische Analogien darbieten, und deren Krystallformen nicht in allen Zonen, wie jene, sondern nur in gewissen Richtungen Übereinstimmung der Winkel zeigen, während das Krystallsystem ein verschiedenes ist. LAURENT weist dergleichen Beziehungen nach zwischen einigen organischen Verbindungen, welche gegenseitig theils im Verhältniss der Isomerie, theils der Homologie standen, oder von denen das eine ein Substitutionsproduct des anderen war. Da aber einerseits LAURENT nicht genügende Kenntnisse in Krystallographie hatte, um seine Bestimmungen vor Irrthümern zu bewahren, andererseits die theoretische Kenntniss der Zusammensetzung jener von ihm untersuchten Verbindungen, damals noch eine sehr mangelhafte war, so gelang es ihm nicht, allgemeine Resultate zu erzielen. Er nannte diese Erscheinung „Isomorphie in verschiedenen Systemen“. Das Unstatthafte der Ausdehnung des Begriffes der Isomorphie auf Körper von verschiedenem Krystallsystem, erhellt aus der, durch die Natur der Krystalle bedingten, vollkommen scharfen Trennung der sogenannten Symmetriesysteme. Man hat auf mehr als einem Wege unter Zugrundlegung einfacher und unwiderleglicher Annahmen

nachgewiesen*, dass eine Anzahl materieller Punkte nur nach den 6 Arten symmetrisch angeordnet werden können, welche den 6 Krystallsystemen entsprechen. Vor Allem lehrt diess aber die physikalische Betrachtung der Krystalle. Wenn manchmal noch heute von Übergängen des einen Krystallsystemes in das andere, von Grenzformen u. s. w. gesprochen wird, so beruht diess einfach auf Unkenntniss der Elemente der Krystallphysik. In jeder Reihe von Rhomboëdern, welche an einer Substanz auftreten können, und die also unter einander in Bezug auf ihre Axenlängen in einfachem rationalem Verhältniss stehen, ist eines möglich, dessen Winkel fast 90° sind, welches also dem regulären Würfel sehr nahe steht; und solche Formen kommen mehrfach vor. Wenn diese aber einen Übergang in das reguläre System, eine Verwischung der Grenzen beider, vorstellen sollten, so müssten gerade bei diesen auch die physikalischen Eigenschaften sich denen eines regulären Körpers nähern, es müsste beispielsweise die Doppelbrechung des Lichtes eine besonders schwache sein u. s. w. Das ist aber keineswegs der Fall.

Trotzdem ist es nicht zu leugnen, dass die Winkelähnlichkeit trotz Verschiedenheit des Systems oft einen mit der chemischen Zusammensetzung in Beziehung stehenden Grund hat, wie weiterhin noch besprochen werden soll, — und es ist LAURENT'S Verdienst, zuerst darauf aufmerksam gemacht zu haben. Leider sind, gerade durch seine Arbeiten angeregt, Versuche gemacht worden, das Gesetz der Isomorphie auszudehnen auf Fälle, wo es eben nicht mehr anwendbar ist, — und da die betreffenden, mehr phantasie- als geistvollen Gelehrten zu diesem Zweck bereits zu gewagten Hypothesen greifen mussten, knüpften sich an diese Ausschreitungen vom Wege gründlicher und gewissenhafter Untersuchung immer neue, so dass endlich eine ganze Literatur entstand, welche sich damit beschäftigte, diejenige Frage zu lösen, für deren Beantwortung noch lange nicht die genügende Grundlage exacter Bestimmungen vorhanden ist, nämlich die Krystallform der Körper aus ihrer chemischen Zusammensetzung zu berechnen.

* FRANKENHEIM, POGGENDORFF'S Ann. 94. Bd.

BRAVAIS, *Journ. de l'école polyt.* XIX, 1850.

SOHNKE, POGGENDORFF'S Ann. 132. Bd.

Einige Beispiele * genügen, die Methode zu charakterisiren, mittelst welcher jenes Problem gelöst werden sollte.

Hr. DELAFOSSE z. B. kennt ganz genau die Zusammensetzung der Molecüle aus den Atomen, und belehrt uns, dass von der Zahl der Atome, welche die äussere Hülle des Molecüls bilden, die Krystallform abhängt; so ist der Alaun desshalb regulär, weil seine 24 Atome Krystallwasser seine Hülle bilden, und weil manche reguläre Krystallformen 24 Flächen haben! Auf die Silicate ist seine Theorie, über welche sich zum Überfluss auch noch ein Prioritätsstreit mit BAUDRIMONT erhob, nur anzuwenden, wenn die Formel der Kieselsäure SiO ist. Ein Anderer, Hr. NICKLÉ's, knüpft direct an die Untersuchungen LAURENT's an, indem er nachzuweisen suchte, dass Körper, welche chemisch zu einander in der verschiedenartigsten Weise in Beziehung stehen, auch krystallographische Ähnlichkeiten darbieten. Bei der Untersuchung solcher Ähnlichkeiten befolgte derselbe eine Methode, nach welcher es schwer fallen dürfte, überhaupt keine dergleichen zwischen zwei verschiedenen, einigermassen flächenreichen Krystallen zu finden. Er nahm solche und suchte irgend eine ähnliche Winkelgrösse an beiden auf, dann drehte er den einen in irgend eine andere Stellung, und suchte von Neuem nach irgend einem ähnlichen Winkel u. s. f. Die Summe der so gefundenen Ähnlichkeiten wird dann als der Grad der Übereinstimmung der Krystalle betrachtet. Was die von ihm geforderte Annäherung betrifft, so gibt er immer nur „abgegliche“ Winkel, bei welchen beispielsweise die Summe der Winkel eines 6seitigen Prisma einmal 711° beträgt. Daneben finden sich Verstösse gegen die elementarsten Lehren der Krystallographie. Auch in Bezug auf die chemischen Beziehungen der Körper, zwischen denen NICKLÉ's solche bedenkliche Ähnlichkeiten zu finden glaubte, scheint er ironisch zeigen zu wollen, wie leichtsinnig man in Beziehung auf die Grundlage solcher Forschungen sein, und doch vermeintliche Gesetzmässigkeiten finden kann. So weist er Winkelähnlichkeit des metaconsauren Cu mit dem essigsäuren und buttersäuren Salz nach, welche darnach auch gleichen Wassergehalt haben sollen; weiterhin, in derselben Arbeit, hat jenes

* Im Wesentlichen entnommen den betreffenden Kritiken im chem. Jahresbericht, v. LIEBIG, KOPP u. s. w., 1847—1857.

Salz eine andere Formel, als die beiden anderen (nämlich die richtige); hier theilt er eine Analyse mit, welche mit der Berechnung sehr gut stimmt, während die letztere ganz falsch ist; an einer noch späteren Stelle gibt er an, dass das Salz gar nicht die angegebenen Eigenschaften besitze, sondern ein anderes, welches weiterhin besprochen werden soll; dagegen verräth er uns nicht, was nun aus den so mühsam gefundenen Winkelähnlichkeiten desselben mit den ersten Salzen geworden ist. — Ihren Gipfelpunct erreichte diese Richtung in einem Hrn. GAUDIN, welcher bereits in den 40er Jahren der Pariser Academie seine Untersuchungen über die geheimsten Ursachen der Krystallformen vorlegte. Wenn er behauptet, dass der Feldspath rhomboëdrisch krystallisiren müsste, wenn er rein wäre, da er aber Wasser (wie jedes theilweise zersetzte Mineral) enthielte, und eine 7 Atome lange Axe hätte, welche ihm nicht erlaubte, als gerade rhombisches Prisma zu krystallisiren, sei er monoklinisch, — oder wenn er eine Bestätigung seiner Theorie darin findet, dass er aus der (unrichtig angenommenen) Formel der Stearinsäure die Form des Molecüls derselben (deren Krystallform unbekannt ist) in unzweideutiger Weise ableiten könne, — wenn er sich endlich zu der Folgerung gezwungen sieht, kubische Krystalle entstünden nie aus kubischen Molecülen, sondern aus Pyramiden mit quadratischem oder gleichseitig dreieckigem Querschnitt — so dienen diese Proben wahrscheinlich Niemand anders, als dem Verfasser derselben, zum Beweis, dass es ihm gelungen sei, aus der Formel einer chemischen Verbindung ihre Krystallform a priori abzuleiten. Es wäre unnöthig, von solchen verkehrten Richtungen zu sprechen, wenn nicht die Ansichten LAURENT'S, welche wenigstens theilweise den Anstoss zu denselben gegeben haben, bis jetzt eine eigentliche Widerlegung nicht gefunden haben, und wegen der grossen und verdienten Bedeutung seines Namens, von Chemikern noch oft für einen wesentlichen Fortschritt gehalten werden.

Während die Anhänger dieser Richtung sich in unfruchtbaren Speculationen verloren, wurde von anderen Krystallographen, namentlich in Deutschland, der einzig richtige Weg zur Lösung des Problems über den Zusammenhang der Krystallform mit der Constitution, eingeschlagen, es wurden nämlich zahlreiche

Detailbestimmungen an Körpern, deren chemische Natur bekannt war, angestellt, und so die Zahl der Thatsachen vermehrt, welche allein zur Grundlage der theoretischen Forschung dienen können. Immer mehr nahm in den letzten Jahrzehnten auch das Interesse der Chemiker an der Krystallographie zu, und obgleich die Mehrzahl derselben bei der grossen Ausdehnung des Gebietes ihrer Wissenschaft zwar nicht im Stande war, sich mit jener Disciplin so eingehend zu beschäftigen, um die von ihnen dargestellten und chemisch studirten Körper auch selbst krystallographisch zu bestimmen, so theilten sie dieselben doch vielfach den Mineralogen zur Untersuchung mit, um durch eine derartige Arbeitheilung die Kenntniss der betreffenden Substanz zu einer möglichst vielseitigen zu machen. Dieses Verfahren hat bereits die besten Früchte getragen, und es ist durch dasselbe ermöglicht, dass die Zahl der ihrer Krystallform nach bekannten chemischen Verbindungen sich seit den letzten 12—15 Jahren mindestens verdoppelt hat, so dass dadurch diejenige Periode, in welcher man zu allgemeinen Gesetzen über den Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution gelangen wird, um ein Beträchtliches näher gerückt sein dürfte.

Unter den allgemeinen Beziehungen, welche in dieser Richtung bereits erkannt sind, möge hier nur noch die Thatsache Erwähnung finden, auf welche Kopp zuerst aufmerksam gemacht hat, dass die Atomvolumen isomorpher Verbindungen, d. h. die Quotienten ihrer Atomgewichte durch ihre specifischen Gewichte nahe gleich sind, — ja dass bei einigen Gruppen dieselben Zahlen umsomehr übereinstimmen, je kleiner die Differenzen zwischen den entsprechenden Winkeln der Krystalle sind.

Es ist bekannt, wie grosse Fortschritte in den letzten Jahrzehnten der organische Theil der Chemie gemacht hat, und dass diese Fortschritte uns in den Stand setzten, über die Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen zu näheren Bestandtheilen weit eingehendere Kenntniss zu erlangen, als diess bei den sogenannten unorganischen Verbindungen der Fall war, wie ferner die daraus geschöpften theoretischen Anschauungen, weil sie einen wichtigen Fortschritt der Erkenntniss darstellten, geeignet waren, das Gesamtgebiet der Chemie zu reformiren.

Die Einsicht, dass die tiefer gehende Kenntniss der organischen Verbindungen zu der Hoffnung berechtigte, gerade bei diesen am leichtesten Gesetze über den Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung zu finden, — blieb auch den Krystallographen nicht fremd, und es knüpfen sich an die wichtigen Errungenschaften der modernen Chemie auch erneute Versuche, zwischen den Körpern, deren Beziehungen uns jene gelehrt hat, nun auch solche der Krystallform zu entdecken.

Man verglich Substanzen, welche im Verhältniss der Isomerie stehen, welche also bei derselben Zusammensetzung sich nur durch die intramoleculare Anordnung ihrer Atome unterscheiden, andererseits der Glieder einer homologen Reihe, welche fortlaufend um CH_2 verschieden sind, mit einander — und fand wohl zuweilen sehr ähnliche Krystallformen, öfter aber ganz verschiedene, so dass es nicht gelang, die Lehre von der Isomorphie hier anzuwenden. Der Grund dieser unbefriedigenden Resultate liegt wohl darin, dass die in den organischen Verbindungen enthaltenen Atomgruppen gar nicht in einem ähnlichen Verhältniss zu einander stehen, wie etwa die gleichartigen Metalle in isomorphen Salzen.

Die Resultate * einiger Untersuchungen, die der Verf. dieses vor Kurzem in jener Richtung vornahm, führten ihn darauf, einen anderen Weg einzuschlagen, der besseren Erfolg versprechen dürfte.

Man weiss, welche Wichtigkeit für die gesammten Anschauungen der Chemie die Erkenntniss erlangt hat, dass der Wasserstoff in einer organischen Verbindung durch gleichwerthige Atome oder Atomgruppen substituirt werden könne, wobei die neu entstehenden Körper (die Abkömmlinge, Derivate, Substitutionsproducte genannt) noch gewisse allgemeinere Eigenschaften des ersteren Stoffes bewahren. — Es scheint nun für die Aufsuchung gesetzmässiger Relationen zwischen Constitution und Krystallform vortheilhaft, statt nach isomorphen Körpern zu suchen, vielmehr die Verschiedenheiten derartig chemisch verwandter Substanzen zu studiren, also die zu lösende Frage in folgender Weise zu stellen:

* P. GROTH, Mon.-Ber. der Berl. Acad. d. Wiss. 1870, 247. POGGEND. Ann. CXXI, 31.

„Es sei die Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, als gegebene Thatsache vorliegend (wobei der Versuch, diese selbst aus der chemischen Constitution der Verbindung herzuleiten, beim jetzigen Stand der Wissenschaft als ein durchaus verfrühter bezeichnet werden muss); — welche Änderung erfährt diese gegebene Krystallform nun durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituierenden Atoms oder einer Atomgruppe?“

Durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten derjenigen Grundverbindung, von der sich die Hälfte der organischen Körper, die aromatischen, ableiten, nämlich des Benzols, hat sich das Resultat ergeben, dass es gewisse Atome und Atomgruppen gibt, welche, für Wasserstoff in das Benzol und dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform desselben nur in mässiger Weise alteriren, so dass man im Stande ist, die Form des neuen Körpers mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Die Änderung ist z. Th. derart, dass z. B. bei rhombischen Substanzen das Verhältniss zweier Axen, also die Grösse der Winkel in der betreffenden Zone, nahe dieselbe bleibt (mit dem kleinen Unterschiede, wie sie isomorphe Körper zeigen), während nur die dritte Axe durch den Eintritt eines neuen Stoffes in das Molecül eine erhebliche Änderung ihres Werthes erfährt.

Derart wirken z. B. die Atomgruppen HO, das Hydroxyl, und NO_2 , die Nitrogruppe. Besonders die letztere, gelang es, in dieser Hinsicht zu studiren, und nachzuweisen, dass eine Anzahl Benzolderivate, wenn in ihnen ein H-Atom durch NO_2 vertreten wird, mit dem neu entstehenden Körper noch Beziehungen der Krystallformen zeigen, welche sich dahin bestimmen lassen, dass der Eintritt jener Atomgruppe für H das Krystallsystem nicht, und von den drei Axen (die untersuchten Substanzen waren sämmtlich rhombisch) nur eine wesentlich ändert. Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution durch Cl, Br, und durch die Gruppe CH_3 , aus, welche regelmässig eine Änderung des Systems in ein weniger reguläres nach sich zieht. Trotzdem bleiben auch dann noch die Winkel einer

Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich.

Wenn wegen Unvollständigkeit der untersuchten Reihen bisher auch noch keine Zahlengesetze über diese Änderungen eruiert werden konnten, so schien es doch geeignet, die Erscheinung selbst als eine von der Isomorphie ihrem Wesen nach ganz verschiedene, mit einem besonderen Namen zu benennen, und die gesetzmässige Änderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituierenden Eintritt eines Atoms oder Atomgruppe wurde daher Morphotropie genannt. Man würde dann von der morphotropischen Kraft eines Elementes oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung zu sprechen haben. So würde die morphotropische Kraft des Hydroxyl und der Nitrogruppe in Bezug auf Benzol etc. als eine sehr mässige, die des Chlor als eine weit intensivere bezeichnet werden müssen.

Es lässt sich theoretisch leicht voraussehen, von welchen Umständen der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung abhängen muss.

1) Von den specifischen Eigenschaften des substituierenden Atoms oder Atomgruppe.

2) Von der chemischen Natur der Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht. Diess erklärt auf einfachste Weise, warum man, wie oben erwähnt, fand, dass homologe Körper zuweilen ähnliche, zuweilen verschiedene Krystallform haben; die Gruppe CH_3 ändert eben nicht die Krystallform jedes Körpers in gleicher Weise.

3) Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung. Es liegt auf der Hand, dass eine viel grössere formverändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der anderen Systeme, weil bei jenen eine blosser Änderung der Winkel unmöglich ist, ohne vollständigen Wechsel des Systems.

4) Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den anderen Atomen des Molecüls. Man kennt eine Anzahl sogenannter isomerer Körper, und zwar sind diess die isomeren im engsten Sinne des Wortes, welche ganz dieselben näheren Bestandtheile haben, und sich also nur dadurch unterscheiden können, dass diese näheren Bestandtheile

gegen einander im Molecul eine verschiedene Stellung einnehmen. Der Eintritt einer neuen Gruppe, für das eine oder das andere H-Atom, scheint nun für die resultirende Krystallform des Derivats keineswegs gleichgültig zu sein.

Einer Schwierigkeit begegnen diese Untersuchungen neben manchen anderen, die in der Unvollkommenheit vieler Krystalle liegen, noch durch die Eigenschaft einige Stoffe, in zwei, ja auch noch mehr von einander unabhängigen Krystallformen zu krystallisiren, eine Eigenschaft, welche man mit dem Namen Dimorphie, resp. Heteromorphie belegt hat. Man wusste bereits vor MITSCHERLICH's grosser Entdeckung, dass der hexagonale Kalkspath und der rhombische Arragonit, beide im Wesentlichen CaCO_3 seien, aber man schrieb gewissen Beimengungen des letzteren den Einfluss auf die abweichende Form zu. Diese Beimengungen konnten nach der Entdeckung der Isomorphie nur noch als isomorphe Beimischungen aufgefasst werden, und nun zeigte MITSCHERLICH, dass der reine Schwefel, geschmolzen in einer anderen Krystallform erstarre, als wenn man ihn aus seinen Lösungen sich absetzen lasse. Damit war bewiesen, dass Körper die Eigenschaft besitzen könnten, in mehreren ganz verschiedenen Formen zu krystallisiren.

Überblickt man die Zahl der unterdess vielfach vermehrten Beispiele von dimorphen Körpern, so zeigt es sich, dass dieselbe in ganz regelmässiger Weise immer mehr abnimmt, je complicirter die Zusammensetzung der Körper wird. Unter den Elementen, welche man krystallographisch bereits untersucht hat, ist die grosse Mehrzahl dimorph, weit kleiner ist die Zahl der heteromorphen Stoffe unter den aus nur zwei Elementen zusammengesetzten, und einen verschwindend kleinen Bruchtheil bilden sie unter den krystallographisch bekannten Verbindungen, welche eine noch complicirtere Zusammensetzung haben.

Auf ein anderes Problem hat PASTEUR zuerst aufmerksam gemacht, dass nämlich die Krystallformen dimorpher Körper doch Winkel-Ähnlichkeiten nach gewissen Richtungen zeigten. Einzelne dieser Beziehungen sind wirklich recht auffallend, indessen gelang es PASTEUR nicht, ein allgemeineres Gesetz darin zu finden, und manche derselben sind derart, dass sie zwischen allen möglichen Krystallen gefunden werden können. Der Wider-

spruch, dass es auch dimorphe Körper gibt, welche in zwei auf einander nicht reducirbaren Formenreihen desselben Systems krystallisiren, sucht PASTEUR dadurch zu beseitigen, dass er sie für nicht dimorph, sondern für isomer erklärt. Von vorn herein sind aber alle dimorphen Substanzen von ihm als eine Art isomerer betrachtet worden, und diese Confusion wird dadurch nicht aufgehoben, dass er die dimorphen Stoffe, als solche bezeichnet, deren Moleculararrangement nur wenig verschieden sei.

Auch hier ist zunächst wieder von der Untersuchung organischer Stoffe neue Aufklärung zu hoffen. Bei diesen kannte man bisher, ausser der Verschiedenheit der Formen isomerer Körper, keine Dimorphien, so dass man geneigt war, dimorphe unorganische Verbindungen als Analoga der isomeren aufzufassen. Untersuchungen, welche indess noch nicht abgeschlossen sind, haben aber das Auftreten der Dimorphie auch bei organischen Verbindungen gezeigt, und erkennen lassen, dass von verschiedenen isomeren Stoffen, — welche sich also nur durch die intramoleculare Lagerung derselben Atome und Atomgruppen unterscheiden; und welche stets auch verschiedene Krystallform besitzen, — der eine für sich wieder die Eigenschaft haben kann, dimorph zu sein. Hier kann also diese Erscheinung nicht von einer verschiedenen Lagerung der Atome im Molecul (von der Isomerie) herrühren, sondern nur davon, dass chemisch idente Molecüle gegen einander mehrfache Lagerung annehmen können. Darnach dürfte man nun die letztere Eigenschaft Dimorphie nennen, und sie als Etwas von der Isomerie völlig Verschiedenes auffassen, — und es würde dann erübrigen, zu bestimmen, welche von den unorganischen, sogenannten dimorphen Körpern diess wirklich sind, und welche von ihnen als isomer angesehen werden müssen.

Wenn auch die im letzten Abschnitt erwähnten Untersuchungen die Hoffnung gestatten, dass es allmählich gelingen werde, ebenso im Gebiete der organischen Verbindungen Gesetze über die Abhängigkeit der morphologischen Eigenschaften von den chemischen aufzufinden, wie diess in dem unorganischen Theil der Chemie durch die Entdeckung der Isomorphie geschehen ist,

so dürfte doch aus dem Gesagten bereits zu ersehen sein, dass diese Gesetze, ebenso wie das der Isomorphie, dessen Erforschung ja noch keineswegs abgeschlossen ist, sich zu dem obersten Grundgesetz jener Abhängigkeit höchstens so verhalten, wie die KEPLER'schen Gesetze zu den NEWTON'schen. Jenes oberste Gesetz, welches bestimmt, in welcher Weise die Krystallform einer Verbindung von ihrer chemischen Natur abhängt, müssen wir als das Endziel der Forschung in dem hier zu besprechenden Theil der theoretischen Mineralogie bezeichnen. Während die zweite Aufgabe, welche man dieser Wissenschaft noch zuschreiben kann, die Erforschung des Zusammenhanges zwischen Krystallform und den physikalischen Eigenschaften, — während diese, Dank den glänzenden Fortschritten, welche die Physik seit den Tagen YOUNG's und FRESNEL's gemacht hat, bereits theilweise als gelöst betrachtet werden kann, sind wir von der Lösung des Problem's, dessen Besprechung hier unsere Aufgabe war, noch weit entfernt, und es wird noch des Fleisses und der Resignation mancher Generationen von wissenschaftlichen Arbeitern bedürfen, um die aus zahlreichen Detailbestimmungen bestehende Grundlage zu schaffen, welche einst einen bevorzugten Geist in den Stand setzen wird, jenes Gesetz zu erkennen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: [1871](#)

Autor(en)/Author(s): Groth Paul

Artikel/Article: [Über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution 225-243](#)