

C. Aufsätze.

1. Zur Erinnerung an E. MITSCHERLICH.

Vortrag gehalten in der deutschen geologischen Gesellschaft. 1864.

Von Herrn G. ROSE in Berlin.

Die geologische Gesellschaft hat durch den Tod ihres früheren Präsidenten mit der ganzen wissenschaftlichen Welt einen grossen, unersetzlichen Verlust erlitten. Es sei mir als seinem Nachfolger erlaubt, hier einige Worte der Erinnerung an den grossen Forscher zu sagen, und einen Rückblick auf die Leistungen desselben im Gebiete der Wissenschaft zu werfen, wenn ich auch bei der Fülle und Vielseitigkeit derselben mich darauf beschränken muss, der Verdienste des Dahingegangenen vorzugsweise in den Wissenschaften zu gedenken, die uns hier besonders angehen, in denen er aber auch die glänzendsten Entdeckungen gemacht, der Mineralogie und der anorganischen Chemie. Ich werde dabei nur kurz der Hauptmomente seines Lebens erwähnen.

EILHARDT MITSCHERLICH wurde den 7. Januar 1794 in dem Dorfe Neuende bei Jever im Oldenburgschen geboren. Sein Vater war Prediger, sein Oheim der bekannte Philologe, Professor in Göttingen. Wie sein Oheim widmete er sich der Philologie, namentlich den orientalischen Sprachen, besonders dem Persischen. Er studirte zuletzt in Paris und hatte Aussicht sich einer Gesandtschaft anschliessen zu dürfen, die Napoleon I. nach Persien schicken wollte, als der Sturz der Herrschaft Napoleons diesen Plan vernichtete. Aber einmal vertraut mit dem Gedanken einer Persischen Reise, wollte er versuchen sie nun mit eigener Kraft auszuführen, und da er glaubte nur als Arzt im Orient reisen zu können, so entschloss er sich zuvor Medicin zu studiren. Er ging nach Göttingen, studirte da zuerst die Vorbereitungswissenschaften der Medicin,

namentlich Chemie, die ihn nun so fesselte, dass er bei ihr stehen blieb und Philologie und Persische Reisepläne aufgab. Nachdem er so einige Zeit sich in Göttingen aufgehalten, ging er im Jahre 1818 nach Berlin, in der Absicht sich dort als Privatdocent zu habilitiren. Geh. Rath LINK gestattete ihm gern sein Laboratorium auf der Universität zu seinen Privatarbeiten zu benutzen. Es waren hier besonders die phosphorsauren und arseniksauren Salze, deren Untersuchung er sich unterzog. BERZELIUS hatte das Verhältniss des Sauerstoffs in der Phosphor- und Arseniksäure zu dem in der phosphorichten und arsenichten Säure wie 5 : 3 angenommen; er hatte früher geschwankt, ob dieses damals ungewöhnliche Verhältniss sich nicht auf das gewöhnliche und einfachere von 2 : 1 zurückführen liesse. MITSCHERLICH fand bei seinen Untersuchungen das ungewöhnliche Verhältniss bestätigt, aber er fand zu gleicher Zeit, dass die phosphorsauren und arseniksauren Salze, wenn sie eine gleiche Anzahl Atome enthielten, eine, wie ihm schien, sehr ähnliche Krystallform zeigten. Dies musste er weiter ergründen. Er hatte sich bisher noch nicht speciell mit Krystallographie beschäftigt, aber die Ahnung hier an der Pforte einer grossen Entdeckung zu stehen, liess ihm keine Ruhe; er studirte die Gesetze der Krystallographie, machte sich mit dem Messen der Winkel der Krystalle bekannt, und überzeugte sich nun bald, dass die erwähnten Salze nicht bloß eine ähnliche, sondern in der That eine gleiche Krystallform haben, dass es also Körper giebt, die bei verschiedener Zusammensetzung doch eine gleiche Krystallform besitzen, und dass dies solche sind, in denen man eine gleiche Anzahl Atome annimmt. Dies schienen ihm auch viele unter den Mineralien vorkommenden Fälle zu bestätigen, die rhomboëdrischen kohlsauren Salze, der Dolomit, Eisenspath und Manganspath, die alle in der Form des Kalkspaths krystallisiren, die schwefelsauren Salze, der Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol, die ebenfalls eine untereinander gleiche Krystallform haben und wie die ersteren aus einer unter einander gleichen Anzahl Atome bestehen, und so noch andere. Dennoch hielt er es für nöthig, die gemachte Entdeckung noch bei künstlichen Salzen zu bestätigen, die leicht und deutlich krystallisiren, mit Leichtigkeit zu erlangen und leicht in der gehörigen Reinheit darzustellen wären, so dass sich Jeder ohne Schwierigkeit von der Richtigkeit der Versuche überzeugen könnte. Es schienen

ihm hierzu besonders die neutralen schwefelsauren Salze mit Basen, die 1 Atom Sauerstoff*) enthalten, geeignet, wie der Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol, das Bittersalz u. s. w. Sie krystallisiren alle mit Krystallisationswasser und in meistentheils verschiedenen Mengen; dennoch fand er unter diesen Salzen einige, die eine gleiche Krystallform haben, nämlich 1) das schwefelsaure Kupferoxyd und Manganoxydul, 2) das schwefelsaure Eisenoxydul und Kobaltoxyd, und endlich 3) die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Zinkoxyd und Nickeloxyd; aber er fand auch, dass die, welche eine verschiedene Form eine verschiedene Menge Wasser, die, welche eine gleiche Form eine gleiche Menge Wasser enthielten, und zwar von diesen die erstern 5, die zweiten 6 und die dritten 7 Atome Wasser. Da nun alle diese Salze diesen Wassergehalt auf 1 Atom des neutralen Salzes enthielten, so bestanden die gleich krystallisirten aus einer gleichen, die ungleich krystallisirten aus einer ungleichen Anzahl Atome und mussten so eine gleiche oder verschiedene Krystallform haben.**)

Um dies noch weiter zu beweisen machte er Mischungen der Auflösungen der verschieden krystallisirenden Salze und fand nun, dass die daraus anschiessenden Krystalle die Form des einen oder des andern Salzes der Mischung hatten, z. B. Mischungen von Kupfervitriol und Eisenvitriol oder von Bittersalz und Eisenvitriol die Form von Eisenvitriol, ja er fand, dass Mischungen von Bittersalz, Zink- oder Nickelvitriol mit Kupfervitriol ebenfalls die Form des Eisenvitriols zeigten, wenn sie auch nicht eine Spur von dem letztern Salz enthielten; er fand aber auch, dass die zusammen krystallisirten Salze stets gleich viel Atome Wasser aufgenommen hatten, und dass das schwefelsaure Kupfer oder die schwefelsaure Magnesia, die mit dem schwefelsauren Eisen verbunden die Form dieses letztern angenommen hatten, wie dieses 6 Atome Wasser enthielten, nicht 5 oder 7, wie sie aufnehmen, wenn sie allein krystallisiren, daher sie auch nun mit dem Eisenvitriol gleich krystallisiren mussten.

*) Nach der jetzigen Annahme.

**) Die Annahme von 6 Atomen Wasser in dem Eisenvitriol ist ein Irrthum, wie MITSCHERLICH später fand, der sich dadurch erklärt, dass derselbe sein letztes Atom Wasser erst bei einer Temperatur zwischen 200 bis 300 Grad verliert (Pogg. Ann. Bd. 18, S. 152). Die Salze der zweiten Gruppe enthalten ebenfalls 7 Atome Wasser und also gleich viel mit denen der dritten und haben dennoch eine verschiedene Krystallform, was später seine Erklärung findet.

MITSCHERLICH stellte nun ferner Verbindungen dieser schwefelsauren Salze mit schwefelsaurem Kali dar und zeigte, dass die entstehenden Doppelsalze alle eine gleiche und zwar zwei- und eingliedrige Form annehmen, dass sie aber alle eine gleiche atomistische Zusammensetzung haben; 1 Atom der schwefelsauren Salze war stets mit 1 Atom von schwefelsaurem Kali und mit 6 Atomen Wasser verbunden. Er stellte 6 dieser Doppelsalze dar, solche mit schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Kupfer; später fügte er diesen auch noch die mit schwefelsaurem Mangan und Cadmium hinzu.*)

Die Wahrheit seiner Behauptung schien MITSCHERLICH nun hiermit bewiesen. Er legte seine Arbeit den 9. December 1819 der Berliner Akademie vor, die sie in ihre Schriften aufnahm.

Kurze Zeit vorher im August kam BERZELIUS bei seiner Rückkehr von Paris nach Stockholm durch Berlin. Er lernte hier MITSCHERLICH kennen und fasste für ihn sogleich ein so grosses Interesse, dass er dem Minister ALTENSTEIN vorschlug, an MITSCHERLICH, obgleich derselbe sich noch durch nichts bekannt gemacht und keine Vorlesungen gehalten hatte, die seit dem Tode KLAPROTH's, des berühmtesten Chemikers seiner Zeit, noch nicht besetzte Professur der Chemie an der Universität von Berlin zu übertragen. Der Minister ging für den Augenblick noch nicht darauf ein, willigte aber in einen andern Vorschlag

*) Bei einer spätern Gelegenheit (Pogg. Ann. von 1830, Bd. 18, S. 160) gab MITSCHERLICH noch einen neuen Beweis von der Gleichheit der Form aller dieser schwefelsauren Salze, wenn sie einen gleichen Wassergehalt haben, indem er zeigte, dass, wenn man eins dieser Salze in die gesättigte Auflösung eines andern legt oder hängt, es sich darin vergrössert wie in einer Auflösung seiner eigenen Art. Legt man z. B. in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd einen Krystall von Eisenvitriol, so vergrössert er sich darin, indem sich das gleichkrystallisirte Salz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd daran ansetzt, auf dieselbe Weise als läge er in einer Auflösung von Eisenvitriol. Legt man nun den vergrösserten Krystall wieder in eine Auflösung von Eisenvitriol, so vergrössert er sich wieder in dieser; man kann dieses so lange wiederholen als man will. Der Krystall, welchen man so erhält, besteht aus einer grossen Zahl übereinander liegender Schichten, welche abwechselnd aus grünlichgefärbtem Eisenvitriol und aus der dunkelblau gefärbten Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd bestehen; die Spaltbarkeit des Krystalls findet durch die verschiedenen Schichten hindurch statt, wie im Eisenvitriol.

MITSCHERLICH zu seiner weitem Ausbildung einige Zeit im Laboratorium von BERZELIUS arbeiten zu lassen, in Folge dessen er dann auch bald, nachdem er seinen Vortrag in der Akademie gehalten hatte, nach Stockholm abging. *)

In Stockholm setzte MITSCHERLICH die Untersuchungen über die phosphorsauren und arseniksauren Salze weiter fort, worüber er später eine besondere Abhandlung herausgab, die zuerst in den Schriften der Schwedischen Akademie von 1821 und darauf auch in den *Annales de chimie* t. 19, p. 350 erschien. Es wurden darin eine Reihe von phosphorsauren und arseniksauren Salzen genau beschrieben, und zwar die Salze des Kalis, Natrons, Ammoniaks, sowohl die sauren als neutralen, die neutralen Doppelsalze mit Kali und Natron, und mit Ammoniak und Natron, und endlich mit Bleioxyd. Ueberall wurde die chemische Zusammensetzung und die Krystallform mit Hinzufügung von Zeichnungen der Krystalle und Anführung der Winkel angegeben und überall gezeigt, dass die phosphorsauren Salze mit den entsprechenden arseniksauren eine gleiche Form und gleiche atomistische Zusammensetzung haben. Zuvor arbeitete MITSCHERLICH jedoch seine Abhandlung über die schwefelsauren Salze für die *Annales de chimie* um.**) BERZELIUS drang darauf, der neuen Eigenschaft der Körper einen eigenen Namen zu geben, in Folge dessen sie nun auch MITSCHERLICH mit dem Namen der

*) Welche Meinung BERZELIUS von MITSCHERLICH hatte, erhellt unter Anderm aus einem Briefe, den er am 6. August 1821, also kurz vor der Rückkehr von MITSCHERLICH nach Berlin an den Minister ALTENSTEIN schrieb, und wovon sich eine Abschrift in den Akten der Berliner Akademie befindet. Ich erlaube mir daraus eine Stelle mitzuthellen:

Mr. MITSCHERLICH a travaillé avec une assiduité sans exemple. La solidité de son esprit ainsi que ses bonnes dispositions naturelles en général on fait, que ses progrès sont dus autant à ses propres ressources qu'à ce qu'il a pu apprendre chez moi. Il a été mon compagnon d'étude plutôt que mon élève, et je ne puis le quitter qu'avec un vif sentiment de regret. L'habitude, que nous avons contracté, de nous communiquer nos idées au moment même de leur naissance et de les discuter avec un intérêt mutuel, m'a donné pendant son séjour ici des jouissances, dont après son départ je resterai privé. J'ose vous assurer, que si votre intention est de lui donner la place de Professeur et d'Académie à Berlin, il remplira ses fonctions à votre entière satisfaction, et si Dieu lui permet de poursuivre comme il a commencé, il surpassera probablement son prédécesseur en célébrité etc.

**) Die Abhandlung erschien Bd. 14, S. 172.

Isomorphie bezeichnete. Die Entdeckung derselben war für BERZELIUS' chemische Proportionslehre von der grössten Wichtigkeit, denn sie erklärte nun mit der grössten Leichtigkeit alle die Ausnahmen von den einfachen Verhältnissen, die sich in dem chemischen Mineralsystem von BERZELIUS fanden. Die isomorphen Körper verbinden sich mit einander in allen Verhältnissen, wie dies aus den Mischungen der schwefelsauren Salze hervorging, und sie ersetzen sich gegenseitig in unbestimmten Verhältnissen in der Zusammensetzung der Mineralien, wie dies HEINRICH ROSE und BONDORFF bewiesen, die zu gleicher Zeit mit MITSCHERLICH in dem Laboratorium von BERZELIUS arbeiteten, ersterer bei den verschiedenen Mineralien, die die Krystallform des Augits, letzterer bei denen, die die Krystallform der Hornblende haben. Fasst man also die sich gegenseitig ganz oder zum Theil ersetzenden isomorphen Körper zusammen und betrachtet sie wie einen, so sind die einfachen Verhältnisse hergestellt. In den Mineralien z. B., die die Form des Augits haben, finden sich 4 isomorphe Basen, Kalkerde, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul, die mit der Kieselsäure in oft wenig untereinander einfachen Verhältnissen verbunden sind. Fasst man sie zusammen, so ist ihr Sauerstoff zu dem der Kieselsäure wie 1 : 2 und das Verhältniss also sehr einfach.

Die Lehre von der Isomorphie war ferner ein vortrefflicher Prüfstein für die Bestimmung der Atomengewichte der Körper, und es zeigte sich nun, mit wie vortrefflichem Takte BERZELIUS dieselben bestimmt hatte, da die Isomorphie nur sehr wenige Aenderungen bei ihnen nöthig machte. *)

*) Sie betrafen nur die Anzahl der Atome, die in dem Radical der Oxyde anzunehmen sind. Da sich in dem Eisenoxydul und Eisenoxyd bei gleicher Menge Eisen die Mengen des Sauerstoffs wie 1 : 1½ verhalten, so hatte BERZELIUS, dem damals dies Verhältniss zu wenig einfach schien, auf ein Atom Eisen in dem Eisenoxydul 2 und in dem Eisenoxyde 3 Atome Sauerstoff und somit überhaupt in den stärkern und schwächeren Basen auf 1 Atom Radical 2 und 3 Atome Sauerstoff angenommen. Wie in dem Eisenoxyd nahm er nun auch in der Thonerde und dem Chromoxyd auf 1 Atom Radical 3 Atome Sauerstoff an, und da der Sauerstoff des Chromoxyds zu dem der Chromsäure sich verhält wie 1 : 2, in dieser 6 Atome Sauerstoff. Die gleiche Anzahl von Atomen in diesen Oxyden bestätigte die Isomorphie vollkommen, sie zeigte sich in den verschiedenen Alaunen, wo sie alle unter gleichen Verhältnissen vorkommen; bei der Thonerde und dem Eisenoxyde zeigte sie sich auch

Den herrschenden Ansichten und namentlich den Ansichten HAÜY's, wonach man annahm, dass jedem Körper von eigenthümlicher chemischer Zusammensetzung auch eine eigenthümliche Krystallform zukäme und eine Ausnahme davon nur die im regulären System krystallisirenden Körper machten, war die neue Lehre jedoch ganz zuwider. HAÜY konnte sich daher auch ungeachtet aller überzeugenden Beweise mit derselben nicht einverstanden erklären. Er hatte mit seiner Theorie zu einer Zeit, wo man in der chemischen Kenntniss der Mineralien noch nicht sehr vorgerückt war, eine Menge glänzender Erfolge gehabt und Mineralien mit anderen vereinigt, die man bisher getrennt, sowie andere getrennt, die man für gleich gehalten hatte, und bei noch andern das Resultat, welches die chemische Analyse nachher gab, vorausgesagt. Wenn nun auch die neue Lehre die seinige nicht umstieß, sie nur modificirte, indem ja nach ihr die gleiche Krystallform, wenn auch nicht stets dieselben chemischen Bestandtheile, doch ein gleiches inneres Verhältniss derselben bezeichnete, so konnte er sich doch nicht zu dem Versuche entschliessen, gegen das Ende seiner ruhmvollen Laufbahn einen Satz abzuändern, den er mit Unrecht für seine glänzendste Entdeckung hielt. Er blieb bei seiner angeführten Ueberzeugung stehen und äusserte gegen BROCHANT: *Si la théorie de M. MITSCHERLICH était juste, la minéralogie serait la plus pitoyable des sciences.**) Die Opposition von HAÜY gegen MITSCHERLICH dauerte indessen

in der gleichen Form des Korunds und des Eisenglanzes. Dies war aber nicht der Fall mit der Chromsäure, denn diese wurde mit der Schwefelsäure isomorph befunden, in der nur 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, was nicht allein die Sauerstoffverhältnisse in den Oxydationsstufen des Schwefels beweisen, sondern auch der Umstand, dass in den Salzen der Schwefelsäure der Sauerstoff der Säure zu dem der Basen wie 3 : 1 ist. Es musste also auch die Chromsäure nur 3 Atome Sauerstoff enthalten und dies um so mehr, als auch in ihren Salzen das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basen wie 3 : 1 ist. Wenn aber die Chromsäure 3 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Radical enthält, so musste das Chromoxyd und in gleichem Maasse die Thonerde und das Eisenoxyd, sowie alle schwächere Basen ebenso viele Atome Sauerstoff auf 2 Atome Radical, und das Eisenoxydul wie alle stärkern Basen 1 Atom Sauerstoff auf 1 Atom Radical enthalten. Hiernach wurden nun im Jahre 1826 die Atomgewichtstabellen von BERZELIUS umgearbeitet.

*) Diese Aeusserung hat mir BROCHANT mitgetheilt, als ich im Jahre 1824 mich in Paris aufhielt.

nicht lange, denn HAÜY starb schon 1821, und mit ihm hörte sie überhaupt sehr bald auf. Die Entdeckung von MITSCHERLICH war so klar, sie war und wurde im Verlaufe der Zeit durch so viele Thatsachen, deren der Entdecker selbst die meisten hinzufügte, bewiesen, dass sie bald allgemeine Anerkennung fand.

Sie war übrigens sehr zeitgemäss. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform der Körper beschäftigten seit längerer Zeit die Mineralogen und Chemiker; sie hatten eine Menge dahin einschlagender wichtiger Thatsachen entdeckt, aber keiner hatte den Grund der Erscheinungen aufgefunden. So hatte namentlich Professor FUCHS in München schon beobachtet, dass in der Zusammensetzung der Mineralien Bestandtheile durch andere ersetzt werden könnten, ohne die Form derselben zu ändern, und hatte diese Bestandtheile vicariirende Bestandtheile genannt.*) Er war darin offenbar der Sache schon sehr nahe gekommen; dass er aber bei Gelegenheit der Analyse des Gehlenits Eisenoxyd und Kalkerde als solche vicariirende Bestandtheile aufführte, zeigte, dass ihm der wahre Grund der Erscheinung doch noch ganz unklar sei. FUCHS machte auch auf die grosse Aehnlichkeit der in der Natur vorkommenden wasserfreien schwefelsauren, sowie auch der kohlsauren Salze unter sich aufmerksam. Er zeigte ferner, dass die Krystallform des Strontianits nicht hexagonal, wie HAÜY angenommen, sondern rhombisch und bis auf kleine Winkelunterschiede mit der des Aragonits übereinstimmend sei; da nun dieser nach der kurz vorher gemachten Entdeckung STROMEYER's einen geringen Gehalt an kohlsaurem Strontian enthielt, so sah FUCHS in diesem ungeachtet seiner geringen Menge die Ursache der Uebereinstimmung der Form mit der des Aragonits, gleich wie der Eisenspath oder das kohlsaure Eisenoxydul oft auch nur eine sehr geringe Menge von kohlsaurem Kalk enthalte und doch die Form des Kalkspaths habe. Er schloss aber daraus nur, dass es Substanzen gäbe, die eine so überwiegende Krystallisationskraft hätten, dass sie andern zugemischt denselben ihre Form aufzwängen, selbst wenn sie nur in sehr geringer

*) SCHWEIGGER's n. Journ. f. Chem. u. Phys. 1815, Bd. 15, S. 377 und gesammelte Schriften von JOH. v. FUCHS S. 1.

Menge vorhanden wären, und verglich die Wirkungen dieser Substanzen mit denen der Gifte auf den belebten Körper. *)

Ferner hatten **LEBLANC**, **BERNHARDI** und **BEUDANT** Mischungen von schwefelsaurem Eisen, schwefelsaurem Kupfer und schwefelsaurem Zink gemacht und gefunden, dass die aus denselben hervorgehenden Krystalle selbst bei nur geringem Gehalt an schwefelsaurem Eisen die Form des letzteren annähmen. Namentlich hatte sich **BEUDANT** mit diesem Gegenstande beschäftigt; er fand, dass bei einer Mischung von schwefelsaurem Zink und schwefelsaurem Eisen 15 pCt. des letztern hinreichten, um zu bewirken, dass die aus der Mischung anschliessenden Krystalle die Form desselben annähmen. Bei Mischungen von schwefelsaurem Kupfer und schwefelsaurem Eisen erhielt er dies Resultat bei einem Gehalt von 9 bis 10 pCt. des letztern; und bei Mischungen von schwefelsaurem Kupfer, Zink und Eisen sogar schon bei einem Gehalt von 2 bis 3 pCt. des letztern. **) Hätte er schwefelsaures Kupfer und Zink ganz ohne schwefelsaures Eisen gemischt, so würde er auch die Form des letztern erhalten haben. So aber zogen **BEUDANT** und ebenso **BERNHARDI** aus ihren Versuchen nur dasselbe Resultat wie **FUCHS** und sahen in der überwiegenden Krystallisationskraft des schwefelsauren Eisens die Ursache der Erscheinung. Als die Arbeit von **BEUDANT** von der französischen Akademie beurtheilt wurde, nahmen **HAÜY** und die übrigen Mitglieder der Commission die Erklärung **BEUDANT**'s an, da sie mit den Principien **HAÜY**'s nicht in Widerspruch stände, obgleich diese Erklärung doch, wie **BERZELIUS** bemerkt, ein blosses Wortspiel ist, und wenn, wie **HAÜY** angenommen hat, die Form der Partikeln die Ursache von der Form des Krystalls ist, mit einer mathematischen Consequenz nicht übereinstimmt. **BEUDANT** hatte aber die dargestellten Salze nicht genau analysirt, auch nicht auf den Wassergehalt derselben geachtet und **FUCHS** die vicariirenden Bestandtheile nicht näher bestimmt und miteinander verglichen; sie konnten daher nicht die Ursache der Erscheinung auffinden, was nur erst dem methodischen Scharfsinn **MITSCHELICH**'s gelang.

Das schöne einfache Gesetz der Isomorphie von **MITSCHELICH**, so viele Beispiele es auch bestätigt, ist doch nicht ohne

*) A. a. O. 1817, Bd. 19, S. 113 und ges. Schriften S. 22.

**) *Annales des mines*, 1817, t. 2, p. 8.

Ausnahmen. Es giebt Körper, die nicht aus einer gleichen Anzahl Atome bestehen und die man doch nach ihrem ganzen übrigen Verhalten für isomorph halten muss. Eine solche merkwürdige Ausnahme, die auch jetzt noch immer eine der interessantesten ist, hat schon MITSCHERLICH selbst gleich in der ersten Bekanntmachung seiner Entdeckung aufgeführt. Es ist das Ammoniakhydrat, das mit dem Kali isomorph ist. Zwar können wir die Krystallform der beiden Körper selbst untereinander nicht vergleichen, da sie für sich allein krystallisirt nicht bekannt sind, aber in allen entsprechenden Verbindungen mit den verschiedensten Säuren haben sie eine gleiche Form, die Ammoniak- und Kalisalze verbinden sich untereinander in allen Verhältnissen und ohne Formveränderung, sie verhalten sich vollkommen wie isomorphe Körper, und doch ist das Ammoniakhydrat nach der Formel $\text{NH}^3 \text{HO}$, das Kali nach der Formel KO zusammengesetzt, und besteht das erstere aus 11, das letztere aus 2 Atomen.*) BERZELIUS zeigte darauf, dass es zweckmässiger sei, das Ammoniakhydrat als Ammoniumoxyd $\text{NH}^4 \text{O}$ zu betrachten; dadurch wird die Zusammensetzung des Ammoniakhydrats mit dem Kali analoger, aber der Uebelstand der Verschiedenheit der Atomenzahl nicht aufgehoben. Die Ausnahmen von dem Gesetze MITSCHERLICH's haben sich in der neuern Zeit noch gemehrt und sind besonders bei den unter den Mineralien sich findenden Silicaten vorgekommen. Wie dieser Umstand zu erklären ist, das muss noch weitem Forschungen vorbehalten bleiben. Man hat allerdings schon eine Menge Hypothesen zur Erklärung desselben aufgestellt, die aber alle sich nicht bewährt haben. Wahrscheinlich ist das Gesetz von MITSCHERLICH nur ein bestimmter specieller Fall eines noch allgemeineren Gesetzes, dessen Fassung noch nicht gefunden ist. Aber es ist nicht zu leugnen, dass die weitere Untersuchung dieser Ausnahmen zu Entdeckungen führen kann, deren Folgen gar nicht vorauszusehen sind. So nöthigt uns schon jetzt die Isomorphie von Kali und Ammoniumoxyd anzunehmen, dass ebenso, wie das Ammonium, welches man freilich im isolirten Zustande noch nicht dargestellt hat, alle Metalle zusammengesetzte Körper sind. MITSCHERLICH äussert

*) MITSCHERLICH nahm zuerst in dem Ammoniakhydrat 2 Atome Wasser an, überzeugte sich aber später davon, dass nur 1 Atom darin enthalten ist. (Pogg. Ann. 1833, Bd. 28, S. 448.)

sich bei einer spätern Gelegenheit folgendermaassen darüber: „diese Classe verdient ein grosses Interesse, weil sie uns der Lösung eines wichtigen Problems um etwas näher führt, wie nämlich aus der Form zweier Körper die Form der daraus entstehenden Verbindung abzuleiten und zu berechnen ist.“*)

MITSCHERLICH kehrte im November 1821 von Stockholm nach Berlin zurück, wo er zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften ernannt und vorläufig als ausserordentlicher Professor, 1825 als ordentlicher Professor an der Universität angestellt wurde. Im Sommer 1822 hielt er seine erste Vorlesung über Chemie vor einem zahlreichen Publikum, setzte aber dabei seine Untersuchungen über die Isomorphie und andere in Schweden angefangene wissenschaftliche Arbeiten eifrig fort. Zu diesen gehörte besonders eine Untersuchung über die künstliche Darstellung der Mineralien. Die Veranlassung dazu hatte eine Reise gegeben, die BERZELIUS im Jahre 1820 mit ihm, mit HEINRICH ROSE, BONSDORF, ARFVEDSON, ALMROTH, den jungen Chemikern, die damals in seinem Laboratorium arbeiteten, nach den verschiedenen Gruben Schwedens angestellt hatte, um Stoff zu neuen Arbeiten in dem Laboratorium zu sammeln. Die Gesellschaft hielt sich längere Zeit in Fahlun auf, der alten berühmten Bergstadt, wo ein nun schon mehr als 800jähriger Bergbau auf der unmittelbar neben der Stadt gelegenen Grube die Kupfererze noch immer reichlich liefert, die in den vielen um die Grube und in der Stadt gelegenen Hütten zu Gute gemacht werden. Durch die Bemühungen von GAHN, dem älteren Freunde und Gönner von BERZELIUS, der hier gelebt hatte und Mitglied des Berg-Kollegiums und selbst Brukspatron war, hatte der Kupferprocess von Fahlun einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht; die Stadt bot also in hüttenmännischer Hinsicht viel Interesse dar. Nicht weniger war sie in mineralogischer Hinsicht wichtig durch die vielen und seltenen Mineralien, die auf der Grube von Fahlun und in den Granitgängen von Finbo und Brodbo in der Nähe der Stadt vorkommen und durch die Untersuchungen von BERZELIUS und HISINGER ganz im Anfang ihrer Laufbahn bekannt und berühmt geworden sind.

MITSCHERLICH benutzte den längeren Aufenthalt in dieser

*) Vergl. POGGENDORFF's Ann. 1830, Bd. 18, S. 173, sowie auch von 1832, Bd. 25, S. 302.

Stadt, weniger um diese Mineralien zu sammeln, als um den Kupferprocess kennen zu lernen. Er besuchte die Hütten, die Roststätten und die Halden der Schlacken und sah, das letztere oft ganz krystallinisch, zum Theil auch krystallisirt waren und dann Formen zeigten, die mit denen der Mineralien des Urgebirges übereinstimmten. Die Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Bildung der Mineralien und die Erdbildung im Allgemeinen einsehend, studirte er mit Eifer den Hüttenprocess von Fahlun. Er beobachtete die Manipulationen der Schmelzer, und sah, wie man immer nur darauf bedacht war, durch geschicktes Gattiren der verschiedenen Erze und zweckmässigen Zuschlag eine leichtflüssige Schlacke und dadurch einen guten Gang des Ofens hervorzubringen, wie aber in diesem Falle auch die Schlacken am deutlichsten krystallinisch waren. Er sammelte Proben von den Erzen und Schmelzprodukten in allen Stadien des Processes, analysirte sie theils schon in Stockholm, theils in Berlin zusammen mit andern später am Harz und in Schlesien gesammelten Proben, und gelangte so zu einer vollkommen wissenschaftlichen Erklärung des Kupferprocesses von Fahlun, die er nun in der Sitzung der Akademie vom 20. Februar 1823 zusammen mit der Untersuchung der künstlich dargestellten Mineralien, die er unter den Hüttenprodukten gefunden, vorlegte.

Die in Fahlun verschmolzenen Kupfererze, vorzugsweise aus einem Gemenge von Kupferkies mit Eisenkies und Quarz bestehend, werden durch 2 Schmelzungen, denen jedesmal starke Röstungen vorhergehen, zu Gute gemacht. Die erste derselben dient dazu, das in den Erzen enthaltene Kupfer zu concentriren, indem man den grössten Theil des Eisens und alle Bergart fortschafft, die zweite das Kupfer rein abzuschneiden. Bei der ersten Schmelzung erhält man Schlacke und Kupferstein. Die Schlacke ist bei einem guten Gange des Ofens vollkommen blättrig, sie hat 2 Spaltungsflächen parallel den Flächen eines rhombischen Prismas von 88° und den Abstumpfungsfächen der scharfen und stumpfen Seitenkanten, kurz alle Eigenschaften des Augits. Bei der zweiten Schmelzung, bei welcher man Schlacke und Schwarzkupfer erhält, besteht die erstere aus einem Silikat von Eisenoxydul, ist oft deutlich krystallisirt in rhombischen Prismen von $130^\circ 28'$ in Combination mit der Längsfläche und einem Längsprisma von $81^\circ 24'$, also vollkommen isomorph mit dem Olivin, der ein Silikat von Magnesia ist.

Von den gesammelten künstlichen Mineralien legte MITSCHERLICH der Akademie gegen 40 Proben vor. Darunter das Subsilikat von Eisenoxydul, die Silikate von derselben Basis, sowie von Eisenoxydul und Kalk, und von Magnesia und Kalk, welche drei letztern die Form des Olivins haben; die Bisilikate von Eisenoxydul, von Kalk und Eisenoxydul, und von Kalk und Magnesia, welche alle die Form des Augits haben; das Trisilikat von Kalk, und von Kalk mit Magnesia, ferner Glimmer, Kupferoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Magneteisenerz, Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelblei, Arseniknickel (Kupfernickel). Er beschrieb indessen in seiner Abhandlung genauer nur das Eisenoxydul-Silikat und den künstlichen Glimmer. Das erstere wählte er aus, weil es nicht nur beim Kupferprocess, sondern auch beim Frischen des Eisens und bei vielen andern Gelegenheiten erhalten wird und daher ein wichtiges Hüttenprodukt ist; den Glimmer, weil derselbe bei der Erdbildung eine so grosse Rolle spielt. Von dem ersteren giebt er die Form mit den oben angeführten Winkeln und die Zusammensetzung genau an, und führt dabei auch zur Vergleichung noch die Messungen an, die er mit dem Olivin angestellt hat. Von dem künstlichen Glimmer führt er die physikalischen Eigenschaften, namentlich seine Elasticität an, worin er vollkommen mit dem natürlichen Glimmer übereinstimmt, und ferner seine Zusammensetzung, die er der des schwarzen Glimmers aus Sibirien nach der Analyse von KLAPROTH nahe stehend findet. Er hatte diesen Glimmer auf den Schlackenhalden von Garpenberg in der Nähe von Fahlun gefunden, wo er bei älteren Processen in früherer Zeit sich gebildet hatte.

Diese künstliche Bildung der Mineralien hatte eine grosse Bedeutung. Zwar hatte BERZELIUS in seinem chemischen Mineralsystem gezeigt, dass die Mineralien ganz nach den von ihm bei den künstlichen Verbindungen entdeckten Gesetzen zusammengesetzt seien und dadurch ganz in die Reihe unserer übrigen chemischen Verbindungen treten, aber man hatte der Chemie nun noch den Vorwurf gemacht, dass sie wohl die Mineralien in ihre Bestandtheile zerlegen könne, dass aber bei der Bildung der natürlichen Verbindungen Kräfte der Natur thätig seien, die die Kunst nicht wieder schaffen könne. Das war nun widerlegt, es waren eine Menge Mineralien künstlich dargestellt, und der Weg zu neuen Versuchen eröffnet.

Seine Erfahrungen über die künstliche Bildung der Mine-

ralien wendete MITSCHERLICH am Schlusse der erwähnten Abhandlung noch an, um einige geologische Erscheinungen zu erklären und einige Ideen über die Bildung des Urgebirges zu äussern. Da die Gemengtheile der Urgebirgsarten so häufig den durch Schmelzung dargestellten Hüttenprodukten gleichen, so sah er hierin einen Beweis mehr für die Annahme, dass das Urgebirge der Erde eine geschmolzene Masse gebildet habe, wozu schon die Gestalt der Erde, die Zunahme der Temperatur nach dem Mittelpunkt der Erde, die heissen Quellen und andere Erscheinungen geführt hatten. War aber das Urgebirge, so schloss er weiter, eine geschmolzene Masse, so musste dieselbe hohe Temperatur auch das Meer gehabt haben. Der Kochpunkt des Wassers richtet sich nach dem Drucke der Atmosphäre, und wenn man die Temperatur z. B. um 80 Grad R. erhöht, so darf man nur 32 Fuss von der mittlern Tiefe des Meeres abgeben, um eine Atmosphäre Druck über der ganzen Erde mehr zu erhalten. Nimmt man nun mit LA PLACE die mittlere Tiefe des Meeres zu ungefähr 4 Meilen an, und nimmt man an, $\frac{3}{4}$ davon seien in Wassergas verwandelt, so würde die Oberfläche der Erde einen Druck von 2250 Atmosphären tragen, und bei demselben konnte die Masse des Urgebirges sehr wohl geschmolzen sein, ohne dass das Wasser, von welchem es bedeckt wird, zu kochen brauchte. Es ist also sehr möglich, dass diese Masse unter einer Bedeckung glühenden Wassers fest werden konnte. Dieser hohe Druck kann das Spiel der Verwandtschaften sehr verändern und macht es möglich, dass kohlenaurer Kalk sich im Urgebirge, und Quarz im Marmor von Carara findet, ohne dass die Kieselsäure die Kohlensäure austreibt und ein Silikat bildet. Das Urgebirge kann ferner wasserhaltige Mineralien und der Quarz sogar Wasser eingeschlossen enthalten. Die grosse Verschiedenheit in der krystallinischen Textur des Urgebirges und der späteren vulkanischen Produkte ist dann eine deutliche Folge der langsameren Erstarrung der erstern im Vergleich zu den letzteren u. s. f. —

Mit der Vorlegung der angeführten Abhandlung in der Akademie hörte die Thätigkeit von MITSCHERLICH in diesem Felde nicht auf, er setzte seine Versuche über die künstliche Bildung der Mineralien auch noch später fort, so namentlich im Winter 1823 — 1824, den er gänzlich in Paris zubrachte. Er stellte hier zusammen mit BERTHIER Schmelzungen im Kohlentiegel

an und erhielt auf diese Weise sehr schöne und deutliche Krystalle des eisenfreien Augits (Diopsids), indem er die Bestandtheile desselben, Kalkerde, Magnesia und Kieselsäure, in dem gehörigen Verhältniss einsetzte. Vergeblich aber bemühte er sich Feldspath und Hornblende darzustellen, und dies gelang ihm auch später nicht. Ueberhaupt hatte er von Mineralien, die Kalk und Thonerde enthalten, nur Vesuvian und Granat dargestellt und zwar von diesen auch nur ersteren in guten Krystallen. Er sah den Grund davon darin, dass diese Mineralien ehe sie erstarren aus dem flüssigen Zustand in den zähen übergehen.*) Er war daher sehr erfreut, als HEINE beim Ausblasen der Kupferöfen von Sangerhausen unter den Rückständen in einem derselben Feldspathkrystalle entdeckte, und diese ihm vom Prof. KERSTEN zugeschiedt wurden**), so dass er durch Messung der Krystalle die Richtigkeit der Thatsache bestätigen konnte.***) Man konnte allerdings hier den Process, durch welchen sich die Feldspathkrystalle im Ofen gebildet hatten, noch nicht mit Sicherheit angeben und dieselben willkürlich darstellen, aber sie hatten sich doch erst bei dem Schmelzprocess gebildet, und es war vorauszusetzen, dass man mit der Zeit auch ihre willkürliche Darstellung kennen lernen würde.****)

*) Vergl. POGGENDORFF'S Ann. 1834 B. 33, S. 340.

**) A. a. O. S. 336.

***) HEINE schrieb darüber später eine ausführliche Abhandlung. POGG. Ann. 1835 B. 34, S. 531.

****) Eine Aeusserung von HAUSMANN in seinem Handbuche der Mineralogie (B. II, S. 630) kann leicht zu der Meinung Veranlassung geben, dass er schon im Jahre 1810 diese künstlichen Feldspathkrystalle beobachtet, als solche erkannt und beschrieben habe; und dass somit ihm die Priorität der künstlichen Darstellung der Mineralien zuzuschreiben sei, wie dies in der That denn auch schon geschehen ist (vergl. NAUMANN Lehrbuch der Geognosie; 2. Aufl. B. 1, S. 703). Liest man aber die Stelle in den norddeutschen Beiträgen St. 1, 1810 S. 86, worauf sich jene Aeusserung bezieht, selbst nach, so sieht man, dass HAUSMANN weit entfernt war, die damals beobachteten Krystalle für Feldspath zu halten; er erkannte weder die Krystallform noch die chemische Zusammensetzung, und führte von letzterer nur an, dass man nach seinen Versuchen einen ansehnlichen Kieselgehalt in dem Hüttenprodukte vermuthen dürfe. Die richtige Deutung seiner damaligen Beobachtung hat demnach HAUSMANN offenbar erst später gefunden. Interessant ist aber die Beobachtung von HAUSMANN immer, weil sich daraus ergibt, dass die Feldspathkrystalle schon damals in den Schachtöfen von Sangerhausen vorgekommen sind.

In der neuern Zeit sind nun diese Versuche der künstlichen Darstellung der Mineralien immer weiter geführt, und ihnen verdanken wir die schönen Resultate von EBELMEN, WÖHLER, MANROSS, DAUBRÉE, DEVILLE etc., so dass wir nun schon von einer grossen Menge von Mineralien die Art ihrer Darstellung kennen.

Neben der künstlichen Darstellung der Mineralien hatte MITSCHERLICH nach seiner Rückkehr aus Schweden seine Untersuchungen über die Isomorphie weiter fortgesetzt, die ihn bald vorzugsweise in Anspruch nahmen. Die isomorphen Körper bestehen aus einer gleichen Anzahl Atome, aber man kann den Satz nicht umkehren und sagen, dass alle aus einer gleichen Anzahl Atome zusammengesetzten Körper eine gleiche Krystallform haben. Im Gegentheil hatte MITSCHERLICH schon in seiner Abhandlung über die phosphorsauren und arseniksauren Salze darauf aufmerksam gemacht, dass die aus einer gleichen Anzahl Atome zusammengesetzten Körper in verschiedene, durch ihre Krystallform sich unterscheidende Gruppen zu theilen seien. Dies sieht man ganz deutlich bei den Oxyden, die starke Basen bilden und 1 Atom Sauerstoff enthalten. *) Die bekanntesten derselben bilden 2 Gruppen; zu der einen gehören Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul, zu der zweiten Baryt, Strontian und Bleioxyd. Wenn auch nicht allein, denn in einem solchen Zustande kennt man ihre Krystallform noch nicht, aber mit allen Säuren verbunden geben sie gewöhnlich gleich krystallisirende Salze, so z. B. die kohlsauren Salze, wo zu der ersten Gruppe Kalkspath, Dolomit, Eisenspath und Manganspath, zu der zweiten Witherit, Strontianit und Weissbleierz gehören.

Die Auffindung der Ursache dieser Erscheinung beschäftigte MITSCHERLICH sehr. Zwar hatte er ebenfalls schon bei der Untersuchung der phosphorsauren und arseniksauren Salze eine sehr merkwürdige Thatsache beobachtet, die seiner Meinung nach wahrscheinlich die Erklärung dieser Erscheinung enthielt. Er hatte nämlich beobachtet, dass ein Salz der von ihm untersuchten Reihe, das saure phosphorsaure Natron, bald in einer bald in einer andern Form krystallisiren konnte; die Formen beider gehörten wohl zu einem und demselben Krystallisationssysteme, dem rhombischen, waren aber doch nicht auf ein und dieselbe

*) Nach der jetzigen Annahme.

Grundform zurückzuführen. Er hatte daraus geschlossen, dass es Körper gäbe, die zwei nicht aufeinander reducirebare Formen annehmen können und er glaubte, dass dieses dadurch möglich sei, dass die Atome der Körper sich unter verschiedenen Umständen verschieden gruppiren. So erklärte er nun auch schon die viel besprochenen verschiedenen Formen des Kalkspaths und Aragonits, in welchen sich der kohlensaure Kalk im Mineralreich findet, und äusserte die Meinung, dass, da die Form des Aragonits der des Strontianits und des Weissbleierztes gleiche wie die des Kalkspaths der des Dolomits, Eisenspaths und Manganspaths, auch die mit dem Aragonite isomorphen Species in der Form des Kalkspaths, und die mit dem Kalkspath isomorphen Species in der Form des Aragonits krystallisiren könnten, wodurch nun eine jede Klasse von isomorphen Körpern eine viel grössere Ausdehnung erlangen dürfte.

Indessen wurde diese Meinung MITSCHERLICH's von den Chemikern und Mineralogen doch nur mit Misstrauen aufgenommen. Alle die Beispiele, die er zur Bestätigung seiner Hypothese angeführt hatte, waren von zusammengesetzten Körpern hergenommen, die möglicher Weise immer noch der Analyse entgangene Stoffe enthalten konnten. Die Beweise waren also nicht schlagend, und die für gleich zusammengesetzt gehaltenen Verbindungen konnten immer noch verschieden zusammengesetzt sein. Zu solchen Zweifeln gaben namentlich die vielen Untersuchungen Veranlassung, die man mit dem Aragonit zur Ermittlung seiner von dem Kalkspath verschiedenen Krystallform angestellt hatte. KLAPROTH, FOURCROY, VAUQUELIN, BIOT und THENARD, die ausgezeichnetsten Chemiker ihrer Zeit, hatten ihn in chemischer Hinsicht untersucht, sie alle hatten ihn für reinen neutralen kohlensauren Kalk, in der Zusammensetzung nicht verschieden von dem Kalkspath, erklärt, als STROMEYER darin doch etwas kohlensauren Strontian auffand, und schon sah man darin die Ursache der verschiedenen Krystallform des Aragonits, wengleich der kohlensaure Strontian doch nur in sehr geringer und bei den Aragoniten der verschiedenen Fundörter veränderlichen Menge vorhanden war, als BUCHHOLZ zeigte, dass es auch Aragonite gäbe, die gar keinen kohlensauren Strontian enthalten, und dieser also nicht der Grund der verschiedenen Krystallform sein könnte, was nun, wo man den kohlensauren Kalk beliebig in der einen oder der andern Form darstellen kann, keinem

Zweifel mehr unterworfen ist. Indessen enthielten doch die meisten Aragonite einen Gehalt an Strontian, und es zeigte dies Beispiel recht deutlich, dass auch den ausgezeichnetsten Chemikern Bestandtheile bei der Analyse einer Verbindung entgehen konnten.

Da machte MITSCHERLICH die merkwürdige Beobachtung, dass auch der Schwefel unter verschiedenen Umständen eine verschiedene Form annehmen könne. Aus seinen Auflösungen scheidet er sich in Krystallen ab, welche Rhombenocäeder sind wie die in der Natur vorkommenden Schwefelkrystalle; wenn man ihn aber schmelzt und erkalten lässt, so kann er auch bei gewissen Handgriffen deutlich krystallisirt erhalten werden, aber die Krystalle, die sich nun bilden, sind ganz verschieden von den früheren, und zwar monoklinisch.

Dies war eine wichtige Beobachtung, denn da der Schwefel ein einfacher Körper ist, dem man beliebig die eine oder die andere Form ertheilen konnte, so fielen hiermit alle Zweifel weg, ob nicht etwa die zweite Krystallform durch verschiedene Zusammensetzung zu erklären sei, und es war dadurch auf das entschiedenste festgestellt, dass es Körper giebt, die unter Umständen zweierlei Formen annehmen können. Es war nun bei MITSCHERLICH ausgemacht, dass auch das saure phosphorsaure Natron, der kohlen saure Kalk zu diesen Körpern gehören; ja er sah die Fähigkeit unter Umständen zweierlei Formen anzunehmen als eine allgemeine Eigenschaft der Körper an und nannte sie die Dimorphie der Körper, und solche Körper selbst dimorph. Er sah darin ferner die Ursache, dass die aus gleichen Atomen bestehenden Körper nicht überall isomorph sind. Wie MITSCHERLICH als der Begründer der Isomorphie, so ist er auch als der eigentliche Begründer der Dimorphie anzusehen.

Die Abhandlung über die Dimorphie des Schwefels wurde der Akademie noch in demselben Jahre wie die über die künstliche Darstellung der Mineralien, und zwar den 26. Juni 1823, vorgelegt und darauf in die Schriften aufgenommen.*)

Zunächst beschäftigte MITSCHERLICH nun die Form der isomorphen Krystalle. Es ist ein Charakter derselben, das sie eine gleiche Form haben, aber diese Uebereinstimmung der Form ist

*) Sie erschien denn auch bald darauf in den *Annales de chimie* t. 14 p. 269.

nur bei den Krystallen, die im regulären Systeme krystallisiren, und bei wenigen anderen eine absolute; gewöhnlich finden bei denen, die nicht zum regulären System gehören, kleine Unterschiede in den Winkeln statt, die von einigen Minuten, ja selbst bis zu einigen Graden gehen. Man sieht, dass die chemische Beschaffenheit der Masse der isomorphen Krystalle doch nicht ohne Einfluss auf die Krystallform selbst ist. Es war nun von grosser Wichtigkeit, diese Unterschiede der Winkel bei den isomorphen Krystallen genau zu bestimmen, zu sehen, ob sie constant seien, und in diesem Fall den Einfluss der chemischen Beschaffenheit genauer zu bestimmen. Die Messungen mussten nicht bloss an den vorzüglichsten Krystallen, sondern auch mit der möglichsten Genauigkeit ausgeführt werden. Zu letzteren reichte aber das gewöhnliche WOLLASTON'sche Reflexionsgoniometer nicht aus, MITSCHERLICH musste auf ein neues vollkommneres Instrument bedacht sein und vereinigte sich dazu mit PISTOR, der damals in Berlin die vorzüglichste mechanische Werkstätte*) hatte. So war ein Instrument entstanden, das im Allgemeinen auf den Principien des WOLLASTONSchen Goniometers beruhend vollkommnere Einrichtungen wie auch grössere Dimensionen hatte. Der Durchmesser des getheilten Kreises betrug 6 Zoll, er selbst war bis auf $\frac{1}{6}$ Minute getheilt, und mittelst der Nonien, deren an dem Kreise sich 4 befanden, konnten die Winkel bis auf 10 Sekunden abgelesen und bis auf 5 Sekunden geschätzt werden. Die zu messende Kante konnte nicht bloss parallel der Axe des Instrumentes, sondern auch genau in dieselbe gebracht werden, und zur Beobachtung der von den Flächen des Krystalls reflectirten Bilder diente ein Fernrohr, das 20 Mal vergrösserte und dessen Axe auf der verlängerten Axe des Instrumentes genau rechtwinklig stand. Die Genauigkeit, die MITSCHERLICH mit diesem Instrument erreichen konnte, war so gross, dass die Mittel von 10 Messungen höchstens um 3 bis 4" von den einzelnen Beobachtungen abwichen.

MITSCHERLICH fing seine Messungen mit diesem Instrument im Sommer 1823 an, und begann mit den in der Natur vorkommenden rhomboëdrischen kohlen sauren Salzen, zunächst mit

*) Sie ist die Pflanzschule aller der übrigen mechanischen Werkstätten, die nach und nach in Berlin entstanden, wie die von SCHIEK, OERTLING, KLEINER, MARTIN, HALSKE, deren vortreffliche Arbeiten Berlin einen so grossen Ruf im Auslande verschafft haben.

dem Kalkspath, dem sogenannten Isländischen Doppelspath, der unter diesen die glattesten und glänzendsten Flächen hat, war aber erstaunt bei den zu verschiedenen Zeiten an demselben Stücke angestellten Messungen Unterschiede zu finden, die an und für sich nur klein und 20 Sekunden nicht überstiegen, doch aber bei der Vorzüglichkeit des Instruments nicht vorkommen durften. Er stellte seine Messungen in seinem nach Süden gerichteten Wohnzimmer *) des Morgens und des Nachmittags an, ehe die Sonne in dasselbe getreten und nachdem sie es verlassen hatte. Da er nun fand, das nur die am Morgen gemessenen Winkel von denen des Nachmittags abwichen, die zu den gleichen Tageszeiten gemessenen Winkel sich aber gleich blieben, an den verschiedenen Tageszeiten ein Unterschied der Temperatur von 3 Graden stattfand, so konnte die Verschiedenheit nur in einer ungleichen Ausdehnung der Winkel der Krystalle bei verschiedenen Temperaturen zu suchen sein. Er vergrösserte den Unterschied der Temperatur, indem er Vorkehrungen traf, dass der zu messende Kalkspath sich in einem Quecksilberbade befand, das erwärmt werden und wodurch er einen Unterschied von 10 bis 140 Grad R. hervorbringen konnte, und erhielt nun auch allerdings viel grössere Unterschiede. Freilich waren diese auch jetzt nur klein, doch nun unverkennbar; sie betrogen, da wie er fand die Ausdehnung mit der Temperatur in gleichem Verhältniss stand, für 80 Grad R. nur $8\frac{1}{2}$ Minute. Die Endkantenwinkel des Hauptrhomböders des Kalkspaths, also die stumpferen wurden schärfer, die Seitenkantenwinkel in gleichem Maasse stumpfer, das Rhomböeder also spitzer. Bei den übrigen kohlelsauren Salzen, die er maass, dem Dolomit von Traversella, dem Breunerit von Pfätsch, dem Eisenspath von Ehrenfriedersdorf fand er ähnliche, wenngleich noch geringere Unterschiede. Sie betrogen bei ihnen für 80 Grad R. $4' 6''$, $3' 29''$ und $2' 22''$, und so wurde noch eine grosse Anzahl von Krystallen mit ganz ähnlichen Resultaten untersucht.

Als allgemeines Gesetz stellte sich heraus, dass bei der Veränderung der Kantenwinkel sich das Symmetriegesetz des Krystalls nicht ändere, und die unter sich gleichen Winkel auch bei den verschiedenen Temperaturen gleich bleiben, und dass

*) Dorotheenstrasse No. 10; es ist später mit den hinteren Zimmern zum Auditorium eingerichtet.

da, wo sich die Winkel nicht ändern können ohne das Symmetriegesetz des Krystalls zu ändern, sie sich auch nicht verändern wie bei den Winkeln des regulären Systems und den Winkeln von 90 Grad und 120 Grad der übrigen Systeme. Die Krystalle des regulären Systems verändern sich also bei den verschiedenen Temperaturen in den Winkeln gar nicht, die Krystalle des zwei- und-einaxigen und des drei- und-einaxigen Systems verändern sich nach zwei, die der übrigen Systeme nach drei Richtungen. Die Krystalle verhalten sich also insofern gegen die Wärme wie gegen das Licht, als man sie in Rücksicht auf ihr Verhalten gegen die Wärme in eben die 3 Abtheilungen theilen kann, in welche man sie nach ihrem Verhalten gegen das Licht theilt.

So führte der weitere Verfolg der Isomorphie MITSCHERLICH auf diese neue wichtige Entdeckung, die er schon im Sommer 1823 machte, doch erst den 10. März 1825 der Akademie vorlegte *), nachdem er vorher nur eine vorläufige Anzeige in POGGENDORFF's Annalen von 1824 **) bekannt gemacht hatte.

MITSCHERLICH begnügte sich aber hierbei nicht, die ungleiche Ausdehnung der Kantenwinkel der Krystalle bei den verschiedenen Systemen nachgewiesen zu haben, er ging bei dem Kalkspath noch weiter. Aus der angegebenen Thatsache, dass der Endkantenwinkel des Kalkspathrhomboëders für jede 80 Grad R. um $8\frac{1}{2}$ Minute schärfer wird, folgt für diesen Temperaturzuwachs eine Zunahme der Hauptaxe von 0,00432 bei gleicher Nebenaxe, wofür er die Tangente der Neigung der Endkante zur Hauptaxe nahm. Aber diese Zahl zeigt nur die relative Ausdehnung der Hauptaxe zur Nebenaxe an. Um auch die absolute Ausdehnung des Rhomboëders zu erfahren, bestimmte er dieselbe nach der Methode von DULONG mit ihm gemeinschaftlich bei seinem Aufenthalte in Paris im Winter 182 $\frac{3}{4}$, und fand nun, dass sich der Kalkspath um 0,001961 seines Volumens ausdehne, die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe also grösser sei als die ganze Ausdehnung. Der Krystall musste sich also, indem er sich erwärmte, in einer Richtung ausdehnen und in Richtungen, die darauf senkrecht sind, zusammenziehen.

*) Die Abhandlung darüber erschien in den Schriften der Akademie und wurde dann auch in Pogg. Ann. von 1827 Bd. 10, S. 137 bekannt gemacht.

**) B. 1, S. 125.

Um dies unerwartete Resultat zu prüfen, liess MITSCHERLICH 2 Platten von Kalkspath von ganz gleicher Dicke schleifen, die eine parallel mit der Hauptaxe, die andere rechtwinklig dagegen. Er bestimmte nun die Veränderung ihrer Dicke bei verschiedenen Temperaturen und fand so allerdings, dass die erstere Platte bei $12\frac{1}{2}$ Grad C. um 0,010 Mm. dünner als die andere, bei 83 Grad dagegen um 0,002 Mm. dicker war. Der Kalkspath dehnt sich folglich in der Richtung der Hauptaxe von 0 bis 100 Grad C. um 0,00321 mehr aus als in den darauf senkrecht stehenden Richtungen. Das Goniometer hat diese Ausdehnung zu 0,00342 gegeben, eine Uebereinstimmung, die man so gross kaum erwarten durfte. MITSCHERLICH liess nun ein Stückchen Kalkspath mit 2 Flächen, die der Hauptaxe parallel waren, mit einem Stückchen Glase so zusammenschleifen, dass Glas und Kalkspath gleiche Dicke hatten und bestimmte nun auf eine gleiche Weise die Veränderung ihrer Dicke bei verschiedenen Temperaturen. Er fand so, dass für 100 Grad C. sich das Glas um 0,0336 Mm. mehr ausdehne als der Kalkspath in der Richtung senkrecht zur Axe und bestimmte nun durch Vergleichung der Ausdehnung des Glases, wie sie DULONG gefunden hat, die absolute Ausdehnung des Kalkspaths zu 0,001737 statt zu 0,001961, welche Resultate ebenfalls so gut als man es bei so complicirten Versuchen nur erwarten darf, übereinstimmen.

Die Thatsache, dass sich der Kalkspath bei der Erwärmung in der einen Richtung ausdehnt, während er sich in der andern zusammenzieht, ist eine ebenso neue als unerwartete Entdeckung, und die Genauigkeit und Schärfe, die MITSCHERLICH seinen Versuchen zu geben verstand, ebenso aner kennenswerth als der Scharfsinn in der Wahl der Wege, die er einschlug, um zu seinen Resultaten zu gelangen.

Das grosse Goniometer, welches MITSCHERLICH zu den beschriebenen Versuchen benutzt hatte, war zu unbeholfen und auch zu kostbar, um es den Mineralogen zur genauen Messung der Krystalle empfehlen zu können. Er dachte daher daran, es für den gewöhnlichen Gebrauch noch zweckmässiger einzurichten. Der getheilte Kreis wurde kleiner gemacht, und die Theilung desselben nur bis auf drittel Grade geführt, so dass man an dem Nonius nur halbe Minuten ablesen konnte. Die von den Krystallflächen reflectirten Bilder wurden auch durch ein Fernrohr betrachtet, das aber nur schwach, höchstens dreimal vergrössert,

da die gewöhnlich vorkommenden Krystalle von der Art sind, dass sie keine stärkere Vergrößerung vertragen. Mit seinem grossen Instrument, dessen Fernrohr eine 20 malige Vergrößerung der Bilder bewirkte, konnte er doch nur Krystalle wie die des Kalkspaths und des Quarzes messen; Dolomit, Breunerit und Eisenspath mussten für den Gebrauch erst polirt werden. Zum spiegelnden Gegenstande wurde nach der Methode von BABINET und RUDBERG das Fadenkreuz eines dem ersten Fernrohr gegenüberstehenden zweiten Fernrohres genommen, um parallele Strahlen zu haben und auch des Abends bei Licht messen zu können. Die Kante der zu messenden Flächen des Krystalls wurde nach der Angabe des Méchanikus OERTLING durch eine sehr sinnreiche Nussbewegung parallel der Axe des Instruments und durch zwei sich aufeinander rechtwinklig bewegendende Schlitten wie bei dem früheren Instrumente in die Axe gebracht. So wurde das neue Instrument von OERTLING seit der Zeit vielfach verfertigt und von den Mineralogen zu allen genauen Krystallmessungen benutzt; es gilt unter dem Namen des MITSCHERLICH'schen Goniometers. Erst nachdem es sich längere Zeit durch den Gebrauch bewährt hatte, hat MITSCHERLICH in den Schriften der Akademie von 1843 eine ausführliche Beschreibung mit einer sehr genauen Zeichnung des Instruments gegeben, auch alle Correctionen, wie sie der Reihe nach vorzunehmen sind, um die richtige Stellung der einzelnen Theile zu bewirken, sorgfältig beschrieben. Durch die Angabe dieses Instruments hat sich MITSCHERLICH ein grosses Verdienst um die Krystallographie erworben.

Die Methode, die MITSCHERLICH angewandt hatte, die Veränderung der Winkel bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, war sehr mühsam, und durch Einathmung der Quecksilberdämpfe, denen man sich aussetzen musste, selbst für die Gesundheit sehr nachtheilig. Es war daher sehr wichtig, dass er später eine einfachere und noch schärfere Methode auffand, diese Winkelunterschiede zu bestimmen, indem er sich dazu der natürlichen Zwillingkrystalle oder auch geschliffener einfacher Krystalle bediente, die er nach Art der Zwillingkrystalle zusammenlegte, und mittelst eines Kittes, der die Kochhitze des Wassers verträgt, verband.*) Bei diesen natürlichen oder künst-

*) POGGENDORFF'S ANN. VON 1837, Bd. 41, S. 203.

lichen Zwillingkrystallen wurden nun rechtwinklig gegen die Zusammensetzungsfläche zwei parallele Flächen geschliffen. Diese geben bei der Temperatur, bei der sie geschliffen wurden, nur ein Bild, erwärmt oder erkaltet theilt sich aber jede Fläche in zwei, die einen kleinen ein- und ausspringenden Winkel machen, und deren jede nun ein Bild reflectirt. Recht sehr eignen sich zu diesen Versuchen die Zwillingkrystalle des Gypses, bei denen die Zusammensetzungsfläche und Zwillingsebene die Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante des rhombischen Prisma von $111^{\circ} 14'$ ist. Bei diesem betragen die ein- und ausspringenden Winkel für einen Temperaturunterschied von 10 Grad C. ungefähr $1\frac{1}{2}'$, und man kann die ungleiche Ausdehnung dieser Krystalle von 10 zu 10 Grad mit blossen Augen erkennen. Der Krystall wird auf den Mittelpunkt eines getheilten Kreises gesetzt; zur Erwärmung desselben dient ein Kasten mit doppelten Wänden, zwischen welche Wasser- oder Alkoholdämpfe geleitet werden; in dem Kasten befindet sich dann auch der Apparat zu seiner genauen Einstellung. Durch ein dreifüssiges Fernrohr wird das Bild einer oberhalb der Mitte des Objectivs befindlichen erleuchteten Spalte, welche von den Flächen der Krystalle reflectirt wird, beobachtet. Die Entfernung der von den beiden Flächen reflectirten Bilder wird vermittelst zweier Mikrometerfäden gemessen und aus dieser Entfernung die Winkelveränderung bestimmt. Bei den einzelnen Messungen überstiegen die Unterschiede nicht 1 Sekunde. Durch diesen Apparat wurden die Winkelveränderungen der Krystalle viel genauer bestimmt, als es vorher durch die Messung des ganzen Winkels bei verschiedenen Temperaturen möglich war, doch stimmten die Versuche genauer als man hätte erwarten sollen mit den früheren Messungen überein. Ausser dem Gyps machte MITSCHERLICH noch Messungen mit Kalkspath, Dolomit, Aragonit und Schwerspath, doch ist das Nähere dieser Messungen wie auch der des Gypses nicht bekannt gemacht.

Noch früher aber als MITSCHERLICH auf die eben beschriebene Methode der Untersuchung von Winkelveränderungen bei verschiedenen Temperaturen gekommen war, hatten ihn die frühern Versuche auf die Untersuchung von Veränderungen geführt, die die doppelte Strahlenbrechung durch Veränderung der Temperatur erleidet. Von allen diesen Versuchen ist aber wenig mehr bekannt gemacht als die vorläufige Notiz in POGGEN-

DORFF's Annalen*) über die merkwürdige Veränderung, die der Gyps erleidet. In gewöhnlicher Temperatur verhält sich derselbe wie ein zweiachsigter Krystall, und es bilden die optischen Axen desselben unter sich einen Winkel von ungefähr 60 Grad. Erhöht man die Temperatur, so wird dieser Winkel kleiner, und bei einer Temperatur von ungefähr $73\frac{1}{2}$ Grad R. fallen die optischen Axen zusammen, so dass alsdann die Erscheinungen denen eines einaxigen Krystalls gleich werden. Jenseits dieser Temperatur gehen die Axen wieder auseinander und zwar in einer Ebene, die auf der früheren senkrecht steht. Beim Erkalten finden dann die Erscheinungen in umgekehrter Ordnung statt. Die Aenderungen geschehen mit zunehmender Temperatur in einem steigenden Verhältnisse. Der Gyps wurde hierbei in Oel erhitzt.

Diese Versuche blieben damals 1826 liegen, doch nahm sie MITSCHERLICH zu verschiedenen Zeiten immer wieder auf. Er stellte später dazu einen neuen Apparat zusammen, der ähnlich dem war, womit er die verschiedene Ausdehnung der Winkel bei den Zwillingskrystallen gemessen hatte. Er bestand in einem bis in $\frac{1}{6}$ Grad getheilten horizontalen Kreis von 15 Zoll Durchmesser, in dessen Mitte das Beobachtungsprisma mit dem Apparat zu seiner Erwärmung aufgestellt war, und an dessen Rande sich drei Fernröhre befanden. In dem Diaphragma war des einen die Spalte angebracht, die erleuchtet wurde und den zu spiegelnden Gegenstand abgab; die anderen Fernröhre, mit welchen das Bild beobachtet wurde, hatten Mikrometerschrauben, mittelst welcher an dem getheilten Kreise die Winkel noch bis auf 2 Sekunden abgelesen werden konnten. Den Apparat hatte MITSCHERLICH in der Akademie vorgezeigt, und über die damit angestellten Versuche zwei Vorträge gehalten, am 19. März 1846 und am 3. August 1848, aber schriftlich nichts darüber bekannt gemacht. Die Theilung auf dem Instrumente ist indessen von Herrn OERTLING angefertigt worden, und dieser ausgezeichnete Künstler hat später noch zwei vollständige Apparate derselben Art angefertigt, so dass dieselben doch bekannt sind. Von diesen ist der eine, für das physikalische Kabinet in Wien bestimmt, an den Professor v. ETTINGHAUSEN gesandt, der andere, nachdem er bei der Industrie-Ausstellung in London 1862, da er erst längere Zeit nach der Eröffnung angekommen, leider an

*) Von 1826, Bd. 8, S. 519.

einem nicht recht passenden Ort aufgestellt war, in den Besitz des Herrn SPLITTGERGER in Berlin übergegangen. —

Ich habe alle die Arbeiten MITSCHERLICH's, die mit seiner ersten grossen Entdeckung der Isomorphie in Verbindung stehen, im Zusammenhang aufgeführt, und habe nun noch der vielen andern chemischen und krystallographischen Arbeiten zu gedenken, die inzwischen von ihm angestellt sind. Zu den erstern gehört besonders die Entdeckung zweier neuen Säuren des Selens und des Mangans.

Die Entdeckung der neuen Säure des Selens wurde 1827 gemacht. *) Der Oberbergrath ZINKEN hatte 1824 am Harz ein dem Bleiglanz sehr ähnliches neues Bleierz entdeckt, von welchem H. ROSE nachwies, dass es eine Verbindung von Selen mit Blei sei. **) Es kam dort in grössern Mengen vor als sich bisher Selenverbindungen gefunden hatten, und man bediente sich seit der Zeit besonders dieses Erzes zur Darstellung des Selens. Dasselbe geschah auch von MITSCHERLICH. Er schmelzte dazu das Erz mit Salpeter, behandelte die geschmolzene Masse mit Wasser und erhielt so eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen ganz entgegen dem vermutheten bisher bekannten selensauren Kali, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und nicht krystallisirt, schöne deutliche Krystalle gab, die indessen vollkommen die Form und geschliffen auch das optische Verhalten des schwefelsauren Kalis hatten. MITSCHERLICH vermuthete zuerst, dass es auch dieses sei, und dass das angewandte Selenblei Bleiglanz enthalten habe, aber das Salz verpuffte auf Kohlen und gab beim Kochen mit Salzsäure Chlor; die weitere chemische Untersuchung zeigte, dass die mit dem Kali verbundene Säure wirklich eine Säure des Selens sei. Da nun ihr Kalisalz dieselbe Form hatte wie das der Schwefelsäure, so musste sie auch mit dieser analog

*) Die Abhandlung darüber wurde den 2. December 1830 der Akademie vorgelegt, sie ist auch abgedruckt in POGGENDORFF's Ann. 1832, Bd. 25, S. 287.

**) So verhält sich die Sache. ZINKEN selbst sagt (POGGENDORFF's Ann. Bd. 3, S. 274, Anmerkung), dass die erste Auffindung des Selens am Harze Herrn ROSE unzweifelhaft gebühre, wie er erforderlichen Falles zu beweisen gern erbötig sei. Durch meine Vermittelung waren die Erze von ZINKEN, welcher darin wohl eine eigenthümliche Substanz neben dem Blei erkannt, aber nicht ausgemacht hatte, was dieselbe sei, meinem Bruder übergeben. Vergl. BERZELIUS Lehrbuch der Chemie Th. 2, S. 196.

zusammengesetzt sein und 3 Atome Sauerstoff enthalten. Sie musste also eine höhere Oxydationsstufe des Selens sein als die von BERZELIUS entdeckte Selensäure, die der schweflichten Säure proportional zusammengesetzt ist, und die nun selenichte Säure zu nennen ist wie die neue Säure Selensäure. MITSCHERLICH bewies dies nun auch durch die Analyse der Säure wie der vorzüglichsten ihrer Salze, deren wichtigste Eigenschaft ist, dass sie mit den schwefelsauren Salzen isomorph sind und ebenso leicht und gut wie diese krystallisiren. Wie sie mit diesen eine gleiche Form haben, so haben sie auch mit ihnen fast gleiche chemische Eigenschaften.

Die Entdeckung der neuen Säure des Mangans geschah nur wenige Jahre später, 1830. *) MITSCHERLICH hatte schöne Krystalle von mangansaurem Kali erhalten und daran die interessante Beobachtung gemacht, dass ihre Form mit der des schwefelsauren Kalis übereinstimmte. Dies veranlasste ihn die Mangansäure weiter zu untersuchen, wobei er die neue Säure, eine noch höhere Oxydationsstufe des Mangans, entdeckte. Er fand zugleich, dass die neue Säure der Oxychlorsäure isomorph sei; die beiden Säuren mussten also 3 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Mangan, und 7 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Mangan enthalten, was auch die genau angestellten Analysen bestätigten. Er schlug nun vor, dem Beispiele GAY-LUSSAC's folgend, die neue Säure Uebermangansäure und dem entsprechend die Oxychlorsäure Ueberchlorsäure zu nennen.

Die Untersuchung der Salze beider Säuren haben grosse Schwierigkeiten, weil man keine Auflösung derselben filtriren und die Krystalle nicht auf Papier legen kann, indem sie von organischen Substanzen augenblicklich zerlegt werden. Auch erhielt MITSCHERLICH die Mangansäure nur in Verbindung mit Basen; so oft er versuchte sie abzuscheiden, zerfiel sie in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat. Er stellte das Kalisalz dar, indem er Mangansuperoxyd ohne Zutritt der Luft mit Kalihydrat zusammenschmelzte, wobei sich kein Sauerstoff entwickelt, sondern das Superoxyd sich in Manganoxyd und Mangansäure verwandelt, ein Theil auch ganz unzersetzt bleibt. Beim

*) Die Abhandlung darüber wurde den 2. December 1830 der Akademie vorgelegt. Sie findet sich ausser in den Schriften der Akademie auch in POGGENDORF's Ann. 1832, Bd. 25, S. 287.

Uebergiessen mit Wasser erhält man nun eine intensiv grüne Auflösung, welche von dem ungelösten Oxydhydrat und Superoxydhydrat abgegossen, über Schwefelsäure im luftleeren Raum abgedampft, in einer Mutterlauge von Kalihydrat ausser Krystallen von diesem und von kohlen-saurem Kali, schön grüne Krystalle von mangansaurem Kali liefert.

Löst man das mangansaure Kali in verdünnten Säuren, so wird dasselbe zersetzt; man erhält eine intensiv rothe Lösung von übermangansaurem Kali mit überschüssigem Kali und einen schwarzen krystallinischen Niederschlag, der eine chemische Verbindung von Superoxyd und Kali ist. Durch vorsichtiges Abdampfen im luftleeren Raum kann man das übermangansaure Kali in schönen rothen Krystallen erhalten.

Die Uebermangansäure kann auch isolirt werden, wenn man ihr Barytsalz mit einer abgepassten Menge Schwefelsäure zersetzt. Sie bildet eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit, die mit so grosser Leichtigkeit Sauerstoff abgibt, dass sie darin noch das oxydirte Wasser übertrifft, ist aber doch eine sehr starke Säure, so dass übermangansaures Kali sich nur durch salpetersaures Silber zersetzen lässt. Wenn man beide Lösungen warm vermischt, so schießt das Silbersalz in grossen regelmässigen Krystallen an. Dies Salz ist schwer löslich, kann aber ohne Zersetzung aufgelöst werden, und aus diesem Salze kann man andere bereiten, indem man seine Lösung mit den Lösungen anderer Chlorverbindungen vermischt. Krystallisirt wurden aber nur die übermangansauren Salze von Kali, Ammoniak, Lithion, Baryt und Silberoxyd erhalten, und diese bis auf das Lithionsalz krystallographisch beschrieben und gezeichnet. Dabei ergab sich das wichtige, schon im Allgemeinen oben angeführte Resultat, dass die Kali- und Ammoniaksalze mit dem überchlorsauren Kali und Ammoniak isomorph sind,*) es ergab sich auch weiter, dass alle diese Salze merkwürdiger Weise mit gewissen schwefelsauren Salzen und zwar mit dem schwefelsauren Baryt, Strontian und Bleioxyd nicht allein in der Form, sondern auch in der Spaltbarkeit übereinstimmen.**)

*) WÖHLER fand später, dass diese Salze beider Säuren auch in allen Verhältnissen zusammen krystallisiren. (POGGENDORFF'S Annalen 1833, Bd. 27, S. 627.)

**) Dies ist in der Abhandlung von MITSCHERLICH nicht angegeben, mir aber von letzterem auf meine Anfrage versichert worden.

Form des übermangansauren Baryts mit der Form von andern schwefelsauren Salzen überein, und zwar mit dem schwefelsauren Silberoxyd und Natron; nur das übermangansaure Silberoxyd hat eine besondere mit keinem bekannten schwefelsauren Salze übereinstimmende und zwar zwei-und-eingliedrige Form. Ob dieselbe mit der des übermangansauren Natrons übereinstimmt, wie man vermuthen sollte, da Natron- und Silberoxydsalze gewöhnlich isomorph sind, konnte nicht ermittelt werden, da das übermangansaure Natron sehr leicht in Wasser auflöslich ist und deliquescirt, was auch mit dem übermangansauren Kalk, Strontian, Magnesia, Zinkoxyd und Kupferoxyd der Fall ist.

Die übermangan- und überchlorsauren Salze, die mit den genannten schwefelsauren Salzen eine gleiche Form haben, geben wie die früher schon besprochenen Kali- und Ammoniaksalze wieder ein Beispiel ab von Körpern gleicher Form bei nicht analoger Zusammensetzung, und dieser Fall wird hier noch auffallender, wenn man das übermangansaure Ammoniak mit dem schwefelsauren Baryt vergleicht, da hier Basen und Säuren nicht analog zusammengesetzt sind, und ersteres 20, letzteres nur 6 Atome enthält. Die Uebereinstimmung der übermangansauren und überchlorsauren Salze ist dagegen den Gesetzen der Isomorphie vollkommen gemäss.

Diese Isomorphie ist aber in mehrfacher Rücksicht interessant. Einmal weil daraus folgt, dass auch die elektropositivsten Körper mit den elektonegativsten isomorph sein können, wenn erstere sonst noch mit recht vielen elektronegativen Körpern verbunden sind. Denn während das Mangan in der niedrigsten Oxydationsstufe mit der Kalkerde, dem Kupferoxyd, dem Eisenoxydul u. s. w. isomorph ist, als Manganoxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde, als Mangansäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und Selensäure, ist es in der Uebermangansäure mit der Ueberchlorsäure, und also auch Mangan mit Chlor isomorph.

Dann war diese Isomorphie für die Bestimmung des Atomgewichts des Chlors und, was damit ganz in Zusammenhang steht, des Wasserstoffs von der grössten Wichtigkeit. BERZELIUS sah als einen Anhaltspunkt für die Bestimmung des Atomgewichts der Körper auch die Raumverhältnisse an, nach denen die permanenten gasförmigen Körper sich miteinander verbinden. Da 2 Maass Wasserstoff sich mit 1 Maass Sauerstoff zu Wassergas,

und 2 Maass Chlor mit 1 Maass Sauerstoff zu unterchloriger Säure verbinden, so nahm er auch 2 Atome Wasserstoff in dem Wasser und 2 Atome Chlor in der unterchlorigen Säure an, im Gegensatz zu DALTON und vielen andern Chemikern, die in dem Wasser und in der unterchlorigen Säure nur 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor auf 1 Atom Sauerstoff annehmen, um, da auch in den übrigen Verbindungen des Wasserstoffs und Chlors stets 2 von den BERZELIUS'schen Atomen dieser Körper in die Verbindung eingehen, einfach mit Atom die Gewichtsmengen zu bezeichnen, nach welchen die Körper sich verbinden. Diese letztere Annahme scheint allerdings einfacher, doch ging BERZELIUS nicht darauf ein, weil er der Ansicht war, dass die Bequemlichkeit, wirklich oder eingebildet, nie einen Grund für einen wissenschaftlichen Lehrsatz werden darf. *) Durch die Entdeckung der Isomorphie der übermangansäuren und überchlorsäuren Salze erhielt nun die Annahme von BERZELIUS eine glänzende Bestätigung, denn wenn die unterchlorige Säure bei 2 Atomen Chlor 1 Atom Sauerstoff enthält, so musste vermöge des Verhältnisses des Sauerstoffs die chlorige Säure 3, die Chlorsäure 5 und die Ueberchlorsäure ebenso 7 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Chlor enthalten wie die Uebermangansäure 7 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Mangan, wo dies Verhältniss wegen der Oxydationsstufen des Mangans gar nicht zweifelhaft ist.

Obgleich die Existenz der Uebermangansäure, ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze durch die Untersuchungen MITSCHERLICH's ausser Frage gestellt zu sein schien, so hatte er doch noch später im Jahre 1860 Veranlassung auf diesen Gegenstand zurückzukommen, als PHIPSON als Resultat zahlreicher Analysen die Behauptung aufstellte, dass das von MITSCHERLICH für übermangansäures Kali gehaltene Salz nur ein saures mangansäures Kali ähnlich dem sauren chromsäuren Kali sei. MITSCHERLICH stellte deshalb im Verein mit seinem Assistenten ASCHOFF neue Analysen von dem übermangansäuren Kali an, **) die Analysen wurden nach noch vollkommnern Methoden ausgeführt, ergaben aber genau dieselbe Zusammensetzung dieses Salzes, wie sie früher ermittelt war. Es fanden sich indessen

*) Vergl. BERZELIUS Lehrbuch der Chemie Th. 3, S. 1168.

**) Monatsberichte der Akademie vom Juli 1860 und POGGENDORFF's Ann. Bd. 111, S. 217.

dabei noch andere interessante Resultate. Es gelang ihnen nämlich hierbei ganz wasserfreie Uebermangansäure darzustellen, und zwar dadurch, dass sie übermangansaures Kali in kleinen Mengen nach und nach in Schwefelsäurehydrat auflösten, das durch eine Kältemischung abgekühlt war. Die Uebermangansäure scheidet sich bald als eine ölartige dunkelrothbraune Substanz ab, die in der Flüssigkeit untersinkt und daher von derselben leicht zu trennen ist. Sie wird noch bei -20 Grad R. nicht fest, ist ausserordentlich unbeständig, entwickelt der Luft ausgesetzt fortwährend Sauerstoffgas und zersetzt sich unter Feuererscheinung und heftiger Explosion sowohl durch höhere Temperatur als durch leicht oxydirbare Substanzen, wie Papier, Alkohol oder Wasserdampf und Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung der Uebermangansäure in Wasser bildet die intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit, die MITSCHERLICH schon früher dargestellt hatte, die sich aber nicht concentriren lässt, da sie sich schon bei einer Temperatur von 30 bis 40 Grad schnell zersetzt in Sauerstoffgas, das entweicht, und Mangansuperoxydhydrat, das zurückbleibt. Langsam geschieht dies auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur. Auch die wasserfreie Säure wurde noch besonders analysirt, und die bekannte Zusammensetzung vollkommen bestätigt.

Die krystallographischen Arbeiten, die MITSCHERLICH in der Zeit der Entdeckung der beiden neuen Säuren anstellte, sind ausserordentlich zahlreich, wengleich davon auch das Wenigste bekannt geworden ist. MITSCHERLICH hatte schon bei seinem Aufenthalte in Stockholm an BERZELIUS das Anerbieten gemacht, für dessen Lehrbuch der Chemie die Krystallform der in dem Buche abgehandelten Substanzen zu bearbeiten. BERZELIUS hatte das Anerbieten mit Dank angenommen, und schon in der zweiten Ausgabe seines Lehrbuchs die unvollkommenen Krystallbeschreibungen, die er selbst in der ersten Ausgabe gegeben, fortgelassen, hatte aber vergeblich bei jeder neuen Auflage auf die Erfüllung des ihm gegebenen Versprechens gehofft.*) Es war vorauszu- sehen, dass es dazu nicht kommen würde. Es war ein Verkennen seines Charakters, das MITSCHERLICH zu seinem Anerbieten bewogen hatte. MITSCHERLICH war immer äusserst sorgfältig,

*) Vergl. BERZELIUS Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften 18. Jahrgang S. 78 der deutschen Uebersetzung.

fast pedantisch sorgfältig in seinen Publikationen; mit wahrer Aengstlichkeit untersuchte er dieselbe Sache zwei- bis dreimal, ehe er sie bekannt machte, und hörte auch damit nicht auf, nachdem dies schon geschehen war. Es wäre ihm daher unmöglich gewesen, die Arbeiten Anderer ohne Controle zu benutzen, und wo er Fehler oder Unvollständigkeiten bemerkt hätte, sie nicht zu verbessern und zu ergänzen; und Alles allein fertig zu machen, wäre nicht möglich gewesen. MITSCHERLICH stellte selbst oder liess in seinem Laboratorium eine grosse Menge von Salzen darstellen, deren Krystallformen er sogleich selbst bestimmte, wenn auch nur so weit, dass er das Krystallisationssystem festsetzte, zu welchem sie gehörten, einige Winkel maass, und die vorzüglichsten Combinationen in horizontalen Projectionen aus freier Hand verzeichnete. Das war natürlich noch lange nicht hinreichend, um bekannt gemacht zu werden, aber seine Wissbegierde war befriedigt, und stets neue sich ihm darbietende Untersuchungen zogen ihn viel mehr an als das mühevollere zeitraubende Geschäft, die Untersuchung für den Druck fertig zu machen. Er gelangte dadurch zwar zu einer ausserordentlichen Kenntniss der Salze, die aber der Wissenschaft keinen unmittelbaren Nutzen brachte, wenn er auch zuweilen in einzelnen Aufsätzen in POGGENDORFF'S Annalen oder in den Monatsberichten der Akademie, um doch nicht ganz die Früchte seiner Arbeiten zu verlieren, oder um seinen Pflichten als Akademiker zu genügen, die Resultate seiner Untersuchungen bekannt machte, die dann doch zu unvollständig wieder gegeben waren oder der Beweise ermangelten, um sich Geltung zu verschaffen, oder die Arbeiten anderer Chemiker über denselben Gegenstand unnöthig zu machen.*)

*) So hat man sich das Entstehen von Aufsätzen zu erklären, wie die in Pogg. Ann. 1827, Bd. 11, S. 323: Ueber die Veränderung der Krystallformen, die durch verschiedene Temperaturgrade bei den schwefelsauren und selensauren Salzen hervorgebracht wird, oder in den Monatsberichten der Akademie von 1836 S. 42 (auch in Pogg. Ann. Bd. 39, S. 196): Ueber die Uebereinstimmung der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Metalloxyde, welche 2 Proportionen Metall und 3 Proportionen Sauerstoff enthalten, und: Ueber die Krystallform und die Zusammensetzung der sauren schwefelsauren, mangansauren und chromsauren Salze der Alkalien, oder in den Monatsberichten der Akad. von 1840, S. 8 (auch in Pogg. Ann. Bd. 49, S. 401): Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung.

Indessen fing MITSCHERLICH doch an, seinen Vorsatz „die wichtigsten einfachen und zusammengesetzten Körper“ zu beschreiben, auszuführen. Er begann mit den schwefelsauren, selsauren und chromsauren Salzen, „weil bei diesen Salzen fast alle Erscheinungen, worauf die Lehre von der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung beruht, vorkommen“, und die Salze so gut krystallisiren. Er beschrieb in dem ersten Aufsätze,*) immer in Gruppen zusammenfassend, was isomorph ist:

- 1) das schwefelsaure und selsaure Natron,
 „ “ “ “ Silberoxyd;
- 2) das schwefel-, selen- und chromsaure Silberoxyd-Ammoniak;
- 3) das schwefel- und selsaure Nickeloxyd und das selsaure Zinkoxyd.**)

Die Krystalle der ersten Gruppe krystallisiren in Rhomben-octaëdern, die der zweiten in vorherrschend quadratischen Prismen, die der dritten in Quadratoctaëdern. Es kann zweifelhaft sein, wie man sich die Zusammensetzung der zweiten Gruppe zu denken habe, MITSCHERLICH entscheidet sich für die Formel $\text{NH}^3 \ddot{\text{S}} + \text{NH}^3 \dot{\text{A}}\text{g}$.

In dem zweiten Aufsätze:***)

das wasserfreie und das wasserhaltige Chlornatrium, Jodnatrium und Bromnatrium. Erstere krystallisiren, wie bekannt, in Hexaëdern, letztere in zwei-und-eingliedrigen Formen; sie enthalten 4 Atome Wasser.

In dem dritten Aufsätze:†)

das schwefel-, selen- und chromsaure Kali und das schwefelsaure Ammoniak.

MITSCHERLICH giebt in diesen Aufsätzen nicht allein die Winkel der Krystalle, den Zusammenhang der Flächen, durch

*) POGGENDORFF's Ann. 1828, Bd. 12, S. 138.

**) MITSCHERLICH nimmt in diesen Salzen noch 7 Atome Wasser an und glaubt, dass sie mit dem ein-und-einaxigen schwefelsauren Nickeloxyd gleich zusammengesetzt sind, obgleich er in dem zwei-und-einaxigen schwefelsauren Nickeloxyd 2,93 pCt. weniger Wasser findet, als es, wenn 7 Atome Wasser darin wären, enthalten sollte; woraus aber schon folgt, wie MARIIGNAC später zeigte, dass es nur 6 Atome Wasser enthält (vergl. RAMMELSBURG Krystallographische Chemie, Suppl. S. 43).

***) POGGENDORFF's Ann. 1829, Bd. 17, S. 385.

†) POGGENDORFF's Ann. 1830, Bd. 18, S. 168.

gute Zeichnungen erläutert, an, sowie die chemische Zusammensetzung nach seinen Analysen, wo sie noch nicht bekannt war, sondern fügte auch noch die Art der Darstellung, und was sonst noch Interessantes über ihre Eigenschaften zu bemerken war, hinzu. Mit diesen drei Aufsätzen hört aber wenigstens die regelmässige Fortsetzung dieser krystallographischen Arbeiten auf, was recht zu beklagen ist. Später machte er zwar noch einzelne ähnliche Aufsätze bekannt, doch sind im Ganzen, wenn man von der Beschreibung der übermangansauren und überchlorsauren Salze, die schon erwähnt ist, absieht, auch nur noch drei, und die beiden letztern in sehr viel späterer Zeit erschienen. Der erste dieser Aufsätze enthält die Beschreibung des Quecksilberjodids und Quecksilberchlorids. *) MITSCHERLICH zeigte hier, dass das Quecksilberjodid dimorph sei. Wenn es durch Sublimation dargestellt ist, erhält man es in gelben Blättchen, die nach einer annähernden Messung zu urtheilen, gerade rhombische Tafeln mit Winkeln von 114 Grad sind. Löst man das Quecksilberjodid in einer nicht zu concentrirten kochenden Auflösung von Jodkalium auf, so scheidet es sich beim Erkalten in schönen rothen Krystallen aus, die tafelartige Combinationen eines Quadratoctaëders von 141 Grad in den Seitenkanten mit der Basis sind.

Das Quecksilberchlorid ist mit keiner dieser Formen isomorph, wiewohl dies doch bei andern Jodverbindungen mit den entsprechenden Chlorverbindungen der Fall ist. Es krystallisirt auch in zwei verschiedenen Formen, je nachdem es auf nassem oder trockenem Wege, durch langsames Verdampfen einer Auflösung in Alkohol oder durch Sublimation, dargestellt ist; aber beide Formen sind ein-und-einaxig, und wenn auch in den Combinationen, doch in den Winkeln nicht viel verschieden. Indessen hält MITSCHERLICH diese beiden Formen für heteromorph, was doch nicht hinreichend begründet scheint, daher auch RAMMELBERG beide vereinigt. **) Das specifische Gewicht, welches nicht angegeben ist, würde vielleicht darüber entscheiden.

Der zweite Aufsatz dieser Art erschien viel später, 1843. ***) MITSCHERLICH zeigte darin, dass das schwefelsaure Kali dimorph sei. Bei der Raffination des Kelps in Glasgow gewinnt man

*) POGGENDORFF's Ann. 1833, Bd. 28, S. 116.

**) Krystallographische Chemie S. 51.

***) Monatsberichte der Akademie von 1843 und POGGENDORFF's Ann. Bd. 58, S. 468.

nämlich ein schwefelsaures Kali von einer Form, die von der des gewöhnlichen und früher beschriebenen*) ganz verschieden ist. Denn während die Krystalle dieses letztern ein-und-einaxig sind, bilden die des erstern Rhomboëder mit Winkeln von $88^{\circ} 14'$ in den Endkanten. Sie kommen noch in Combination mit der Basis, dem Gegenrhomboëder und dem ersten sechsseitigen Prisma vor. Durch Vorherrschen der Basis werden die Krystalle oft tafelartig, und wenn die Flächen des Gegenrhomboëders grösser werden, entstehen Hexagondodecaëder, die den Formen des ein-und-einaxigen Salzes sehr ähnlich sind, und da sie auch in den Winkeln von diesen wenig verschieden sind, leicht miteinander verwechselt werden können. Der stumpfe Winkel des Querprismas, der mit der Querfläche bei dem ein-und-einaxigen Salze ein symmetrisch sechsseitiges Prisma bildet, beträgt z. B. $120^{\circ} 24'$, nicht viel verschieden von dem Winkel von 120 Grad, dem Winkel des regulären sechsseitigen Prismas des rhomboëdrischen Salzes. Diese geringe Abweichung der Winkel rührt aber nicht etwa von einer unvollkommenen Bestimmung der Winkel bei mangelhafter Ausbildung der rhomboëdrischen Krystalle her; sie verhalten sich auch im polarisirten Lichte vollkommen wie Rhomboëder, daher die Umänderung der Form der verschiedenen Temperatur, bei welcher die Krystalle sich gebildet haben, oder der Art der Flüssigkeit, aus der sie angeschossen sind, zugeschrieben werden muss. Schwefelsaures Natron enthielten die Krystalle nicht. Schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron bilden kein eigentliches Doppelsalz, sie verbinden sich in unbestimmten Verhältnissen, wie dies schon H. ROSE gezeigt hatte,***) obgleich sonst Natron und Kali sich nicht isomorph verhalten. Dagegen erhält man ein solches Doppelsalz mit schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Natron. Es besteht aus gleichen Atomen beider Salze mit 4 Atomen Wasser, die Krystalle sind ein-und-einaxig, rhombische Prismen von $129^{\circ} 10'$ mit Quer- und Längsprismen und der Basis; MITSCHERLICH giebt Form und Winkel genau an. Auch das schwefelsaure Lithion verbindet sich mit dem schwefelsauren Natron zu einem Doppelsalz von der Form eines spitzen Rhomboëders mit einem Endkantenwinkel von $77^{\circ} 32'$, dessen Zusammensetzung aber noch nicht vollständig angegeben

*) Vergl. oben S. 53.

***) POGGENDORFF's Ann. 1841, Bd. 52, S. 456.

wird. Beide Doppelsalze krystallisiren nur aus einer Auflösung, welche schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Lithion in Ueberschuss enthält; löst man sie wieder in Wasser auf, so zerlegen sie sich beim Krystallisiren, indem schwefelsaures Natron zuerst anschießt.

Der dritte Aufsatz enthält die Beschreibung der Krystallformen des Selens, Jods und Phosphors, *) die als einfache Körper von besonderem Interesse sind; von dem Selen wurden auch noch die isomeren Zustände überhaupt beschrieben. Die Krystallform des Selens war bisher noch unbekannt gewesen. TROMSDORF hatte an MITSCHERLICH sehr kleine Krystalle geschickt, die durch Auflösung von Selen in Schwefelkohlenstoff erhalten waren; dies war die Veranlassung der Untersuchung. MITSCHERLICH versuchte noch grössere Krystalle darzustellen, was aber nicht recht gelang, da das Selen in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich ist. Die Bestimmung der Krystalle war schwierig, nicht nur wegen der grossen Kleinheit derselben, die kaum 1 Mm. betrug, sondern auch wegen des grossen Reichthums an Flächen; indessen waren diese sehr glatt und glänzend, daher die Krystalle nicht allein gemessen, sondern auch die Lage der Flächen genau bestimmt und in Zeichnungen dargestellt werden konnte. Die Form wurde zwei-und-eingliedrig befunden, doch ganz verschieden von der des zwei-und-eingliedrigen durch Schmelzung dargestellten Schwefels; auch gelang es nicht, eine Verbindung von Schwefel und Selen dadurch darzustellen, dass Selen in schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff aufgelöst wurde; beim Erkalten schieden sich Selenkrystalle aus, die keine Spur von Schwefel enthielten.

Die Krystalle waren in den kleineren Individuen roth und nur in den grössern dunkler von Farbe, fast schwarz; sie hatten ein spec. Gew. von 4,46 bis 4,509 und lösten sich in kochendem Schwefelkohlenstoff leicht auf, waren also ganz verschieden von dem schwarzen, wiewohl auch krystallinischen Selen, das Graf SCHAFFGOTSCH durch Schmelzung und langsame Abkühlung des Selens erhalten hatte, denn dieses hat ein spec. Gewicht von 4,801 und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Sie unterscheiden sich auch im specifischen Gewichte von dem amorphen Selen, welches durch Schmelzung und schnelle Erhaltung des Selens

*) Monatsberichte der Akademie von 1855 und POGGENDORFF's Ann. Bd. 98, S. 547.

erhalten wird, indem dasselbe nach Graf SCHAFFGOTSCH 4,282 beträgt.

MITSCHERLICH fand, dass das rothe krystallinische Selen, wenn man es bis 150 Grad erhitzt, schwarz und unlöslich wird in Schwefelkohlenstoff, sich also dann in schwarzes unlösliches Selen umändert. Auch auf nassem Wege gelang es ihm das letztere darzustellen und zwar dadurch, dass er amorphes pulverförmiges Selen in einer Kali- oder Natronlösung kochte und die erhaltene Lösung des Selenkaliums oder Selennatriums der Luft aussetzte. Das Selen scheidet sich dann krystallinisch und schwarz aus, aber leider zu undeutlich, um die Form der Krystalle bestimmen zu können, die also noch auszumachen ist. Das specifische Gewicht derselben fand MITSCHERLICH 4,760 bis 4,788, etwas niedriger als Graf SCHAFFGOTSCH, was offenbar nur daher rührt, dass das specifische Gewicht von Stücken oder Krusten, nicht vom Pulver genommen war. MITSCHERLICH hatte also durch diese Untersuchung nicht bloss die Krystallform des Selens, sondern auch einen neuen isomeren Zustand desselben nachgewiesen.

Das Jod kann auf sehr verschiedene Weise krystallisirt erhalten werden, die erhaltenen Krystalle sind dann mehr oder weniger ausgebildet, haben aber doch stets dieselbe Grundform, wodurch sich das Jod sehr bestimmt von dem Schwefel und Selen unterscheidet. MITSCHERLICH fand, dass die durch Sublimation dargestellten Krystalle sich am besten bestimmen lassen, wiewohl auch bei diesen die genaue Bestimmung Schwierigkeiten hat, da das Jod so schnell an der Luft verdampft, doch gelang es noch, die Krystalle mit dem Reflexionsgoniometer zu messen. Die Grundform ist ein Rhombenoc-taëder, wie bei dem in der Natur vorkommenden Schwefel, doch mit ganz anderen Winkeln und mit ganz anderer Ausbildung wie bei diesem. Die Form der Krystalle war schon früher von WOLLASTON und MARCHAND angegeben, doch nicht genau bestimmt.

Von dem Phosphor hatte MITSCHERLICH schon früher bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Dimorphie des Schwefels gezeigt, dass er in Krystallen dargestellt werden kann, wenn man ihn in heissem Schwefelphosphor auflöst und die Auflösung erkalten lässt, und dass die Krystalle die Form des Dodekaëders haben, so weit sich dies aus der blossen Ansicht der Krystalle bestimmen lässt, da man sie nicht näher untersuchen

und messen kann. Hier gab MITSCHERLICH noch eine andere Methode an, die Krystalle darzustellen, die darin besteht, Phosphor in einem luftleeren Rohr oder in einem Rohr, welches mit einer Gasart, in welcher der Phosphor sich nicht oxydiren kann, gefüllt ist, dem Sonnenlichte auszusetzen. Der Phosphor verflüchtigt sich dann durch die Sonnenwärme leicht und setzt sich an die kälteren Theile des Rohrs in kleinen Krystallen an, die sehr gut spiegelnde und glänzende Flächen, sonst aber dieselbe Form wie die durch Auflösung erhaltenen Krystalle haben. Die sublimirten Krystalle sind farblos und durchsichtig; färben sich im Sonnenlichte, ohne ihre Form zu ändern bald roth, gewöhnlich nur auf der äussersten Oberfläche, und verflüchtigen sich in der Röhre ohne zu leuchten durch dunkle Wärme, so dass also Sauerstoff eine nothwendige Bedingung zum Leuchten ist.

Ich habe diese späteren krystallographischen Arbeiten des Zusammenhanges wegen gleich nach den früheren aufgeführt, und komme nun wieder auf die früheren Arbeiten zurück, um hier noch mehrere Beobachtungen und Bemerkungen besonderer Art, die MITSCHERLICH dabei gemacht hatte, anzuführen. Bei seinen Untersuchungen der Krystallformen der Körper hatte er schon vor der Beschreibung der schwefel- und selensauren Salze ein Salz gefunden, das ihm so viele Eigenthümlichkeiten in seiner Form zu haben schien, dass er danach berechtigt zu sein glaubte, ein neues Krystallisationssystem aufzustellen. Es war dies der unterschwefligsaure Kalk.*) Er krystallisirt in einem vertikalen rhombischen Prisma von $101^{\circ} 50'$, das in Combination mit den vollkommen gerade Abstumpfungen bildenden Quer- und Längsflächen vorkommt, an den Enden aber mit einer schiefen Endfläche begrenzt ist, die auf der stumpfen Seitenkante nicht gerade, sondern schief aufgesetzt ist. Dasselbe findet mit den übrigen vorkommenden schiefen Endflächen statt, sie sind alle schief aufgesetzt und ebenso finden sich nun auch dem entsprechend keine schiefen rhombischen, sondern nur rhomboidische Prismen, was alles durch viele Zeichnungen erläutert wird. Das Krystallisationssystem des unterschwefligsauren Kalks unterscheidet sich daher von dem zwei-und-eingliedrigen Systeme dadurch, dass bei ihm nur die vertikalen Prismen symmetrisch, die schiefen Pris-

*) POGGENDORFF's Ann. 1826 B. 8, S. 427.

men dagegen unsymmetrisch sind, und hier ein Unterschied zwischen rechts und links stattfindet, der beim zwei-und-eingliedrigen Systeme nicht vorkommt. Nimmt man nun die Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des vertikalen Prismas als Queraxen, so steht die Hauptaxe nicht nur zur ersten, sondern auch zur zweiten Queraxe schiefwinklig, statt dass sie bei den zwei-und-eingliedrigen Krystallisationssystemen nur gegen die erste Queraxe schiefwinklig, gegen die zweite aber rechtwinklig geneigt ist. Das Krystallisationssystem des unterschwefligsauren Kalks steht also in der Mitte zwischen den zwei-und-eingliedrigen und ein-und-eingliedrigen Systemen, und dem gemäss hat auch DANA, der das erstere monoklinisch, das letztere triklinisch nennt, das System des unterschwefligsauren Kalks diklinisch genannt. Sowie von DANA ist das neue Krystallisationssystem auch von den meisten Mineralogen angenommen und als siebentes Krystallisationssystem den andern sechs bekannten hinzugefügt.

Indessen ist es merkwürdig, dass in der langen Zeit, die seit der Bekanntmachung der Arbeit über den unterschwefligsauren Kalk verstrichen ist, mit Entschiedenheit kein zweites Beispiel zu diesem System gefunden ist. Eine Verschiedenheit in der Symmetrie der Flächen, wie sie beim ein-und-eingliedrigen Systeme vorkommt, wird durch die symmetrische Beschaffenheit des vertikalen Prismas nicht weiter als nur in der Zone der Flächen desselben hervorgebracht; es scheint demnach die Krystallform des unterschwefligsauren Kalks nur einen besonderen Fall in dem ein-und-eingliedrigen Systeme abzugeben und zur Annahme eines neuen Krystallisationssystems noch nicht zu berechtigen. *)

*) Dies wird noch bestimmter dargethan durch eine neue Messung der Winkel des unterschwefligsauren Kalkes von ZEPHAROVICH in den Sitzungsberichten der mathem.-naturw. Klasse der kais. Akad. d. Wiss. von 1862 Bd. 45, S. 499, wodurch sich ergab, dass das vertikale Prisma, das M. für rhombisch nahm, in der That rhomboidisch ist, und die Quer- und Längsfläche an demselben (in der Stellung, die RAMMELSBURG den Krystallen in seiner krystallographischen Chemie gegeben hat) keine geraden Abstumpfungsf lächen der stumpfen und scharfen Kanten desselben sind. Das System des unterschwefligsauren Kalkes ist hiernach bestimmt ein-und-eingliedrig. Die Abweichungen von der Symmetrie sind allerdings nur gering. So betragen der schärfsten Winkel des vertikalen Prismas nach M. $78^{\circ} 10'$, nach Z. $78^{\circ} 8' 6''$; der Winkel der Quer- und Längsfläche gegeneinander nach M. 90° , nach Z. $90^{\circ} 12' 20''$, die Win-

Andere Beobachtungen beziehen sich auf die Veränderungen, die die Krystalle unter Umständen in ihrer Beschaffenheit erleiden. Von der Beobachtung HAIDINGER's ausgehend, dass das schwefelsaure Natron, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit der bekannten Menge Wasser anschießt, von $+ 33$ Grad C. an ohne Wasser krystallisirt, hatte MITSCHERLICH eine grosse Menge von Versuchen gemacht, Salzaufösungen bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren zu lassen, und auf diese Weise eine grosse Menge verschieden krystallisirter Salze erhalten, die dabei theils noch eine gleiche, theils durch Aufnahme einer verschiedenen Menge Wasser eine verschiedene Zusammensetzung hatten. MITSCHERLICH hat eine Uebersicht vieler dieser Untersuchungen in einer schon erwähnten Abhandlung in POGGENDORFF's Ann. von 1827 *) gegeben, in der er meistens nur die Temperatur angiebt, bei der sich die verschieden geformten Salze bilden, die Beschreibung der Form und die Angabe der chemischen Zusammensetzung für spätere besondere Abhandlungen sich vorbehaltend. Indessen beschrieb er hierbei einzelne Erscheinungen, die er beim Krystallisiren dieser Salze beobachtete, näher und namentlich solche, die sich auf die eben erwähnte Umänderung beziehen, die manche Körper unter Beibehaltung ihrer Form erleiden. Er zeigte, dass, wenn man einen Krystall von schwefelsaurer Magnesia oder von schwefelsaurem Zinkoxyd von der gewöhnlichen prismatischen Form, wie er sich bei der gewöhnlichen Temperatur bildet, in Alkohol erwärmt und dann kocht, sich an verschiedenen Stellen der Oberfläche einzelne schneeweisse Punkte bilden, die sich schnell vermehren und vergrössern, bis der ganze Krystall schneeweiss und undurchsichtig geworden ist. Zerbricht man nun den Krystall, so sieht

kel der rechten und linken Fläche des vertikalen Prismas zur Querfläche, die nach M. gleich sind und $140^{\circ} 55'$ betragen, nach Z. $140^{\circ} 51' 0''$ und $141^{\circ} 0' 54''$, der vordern und hintern Fläche dieses Prismas, die auch bei M. gleich sind und $129^{\circ} 5'$ betragen, $129^{\circ} 56' 40''$ und $128^{\circ} 56' 40''$. V. KOBELL führte schon früher (in den gelehrten Anzeigen der k. bairischen Akad. d. Wiss. von 1856, B. 43, S. 22 als Resultat stauroskopischer Prüfung sehr schöner Krystalle des unterschwefligsauren Kalkes an, dass kaum mehr zu bezweifeln sei, dass dieselben dem ein- und-eingliedrigen System angehören, und der Winkel der Quer- und Längsfläche nur annähernd ein rechter sein könne (Späterer Zusatz.)

*) Bd. 11, S. 325.

man, dass er sich in ein Aggregat von Krystallen einer ganz andern Form umgeändert hat, die oft so gross sind, dass man sie deutlich erkennen kann. Der ursprüngliche Krystall hat aber dabei seine Form vollständig behalten, wenn er auch leicht zerstörbar ist, da die einzelnen Krystalle, woraus er nun besteht, nur lose zusammenhängen.*)

Etwas Aehnliches geschieht bei dem schwefelsauren Nickel-oxyd, das in derselben Form krystallisirt. Wenn man einen solchen Krystall in einem verschlossenen Gefässe nur der Sonnenwärme aussetzt, so wird er im Verlauf einiger Tage ebenfalls undurchsichtig und ändert sich dann in ein Aggregat von Krystallen der quadratischen Form um**), die zuweilen so gross sind, dass man ihre Winkel messen kann. Das prismatische selen-saure Zinkoxyd braucht man nur auf ein Papier, das von der Sonne beschienen wird, zu legen, um fast augenblicklich eine solche Veränderung hervorzubringen. Zerbricht man einen solchen Krystall, so sieht man, dass er auch hier aus einem Aggregat von Quadratoctaëdern besteht. Bei dem zwei-und-eingliedrigen Eisenvitriol kann man eine solche Umänderung auf dieselbe Weise wie beim Bittersalz durch Kochen in Alkohol bewirken. Er ändert sich dabei in ein Aggregat von ein-und-einaxigen Krystallen um, wie man sie erhält, wenn man das schwefelsaure Eisenoxydul bei einer Temperatur von 30 Grad krystallisiren lässt. Sie enthalten nur 4 Atome Wasser, also weniger als der Eisenvitriol. Nimmt man daher einen grösseren Krystall von Eisenvitriol, so entstehen bei dieser Umänderung durch das Entweichen von Wasser im Innern hohle Räume, die an den Seiten mit deutlich erkennbaren Krystallen besetzt sind. Dies ist nach dem oben in der Anmerkung S. 53 Angeführten auch der Grund,

*) MITSCHERLICH hatte diese Beobachtung ganz zufällig gemacht, als er die Veränderung der Strahlenbrechung der Körper bei verschiedenen Temperaturen untersuchte. Nachdem er die auffallenden Veränderungen derselben bei dem Gypse beobachtet hatte, stellte er ähnliche Beobachtungen mit einem andern schwefelsauren Salze, dem Bittersalz, an. Er fand hierbei, dass die doppelte Strahlenbrechung durch Veränderung der Temperatur in Vergleich mit der des Gypses bis 56 Grad sich nur sehr wenig verändere, dass aber von da an der Krystall anfang undurchsichtig zu werden und die Umänderung der Masse nun stattfand. Der Krystall wurde dabei in Oel erwärmt.

**) Vergl. oben S. 53.

weshalb sich bei dem ein-und-einaxigen schwefelsauren Nickel-oxyd so deutliche Krystalle bilden.

Diese Versuche sind wichtig, weil sie zeigen, dass die einzelnen Theile der Materie in den festen Körpern gegeneinander verschiebbar sind und eine andere Lage annehmen können, ohne dass die Körper flüssig werden. MITSCHERLICH machte darauf aufmerksam, dass es dieselbe Erscheinung ist, die auch bei der durch Schmelzung dargestellten arsenichten Säure oder dem Schwefel eintritt, wenn derselbe nach längerer oder kürzerer Zeit undurchsichtig wird und der in der Natur so häufig bei den Pseudomorphosen vorkommt. Die erwähnten Versuche MITSCHERLICH's zeigten eine neue Art der Darstellung solcher Pseudomorphosen, die früher nicht bekannt war.

In der spätern Zeit machte MITSCHERLICH noch mehrere Beobachtungen der Art. So führte er an*), dass das durch Schmelzung oder Sublimation dargestellte gelbe Quecksilberjodid, wenn seine Temperatur bis zu einem bestimmten Punkte sinkt, plötzlich die rothe Farbe des quadratischen Quecksilberjodids, die man bei diesem Präparat gewöhnlich bemerkt, annimmt. Die Farbenveränderung ist also offenbar eine Folge von einer andern Anordnung der Theile. Sie geht plötzlich und ruckweise vor sich und kann, wenn zufällig einzelne Theile sich bis zur gewöhnlichen Temperatur unverändert erhalten haben, durch Berühren derselben mit einem spitzen Instrument sogleich hervor gebracht werden. Ebenso kann man durch vorsichtiges Erwärmen die rothen Krystalle wieder gelb machen, ohne dass man nöthig hätte sie zu schmelzen oder zu sublimiren, und kann dann ebenfalls den plötzlichen Uebergang der rothen Farbe in die gelbe beobachten.

Eine ähnliche Beobachtung machte MITSCHERLICH ferner bei dem Bleioxyd.***) Löst man in einer concentrirten Kaliflüssigkeit so viel Bleioxyd auf, als sie aufzulösen vermag, so sondert sich beim Erkalten das Bleioxyd in Blättchen aus, welche ebenso wie die durch Schmelzen erhaltene gelbe Glätte aussehen. Nimmt man nicht zu viel Bleioxyd, so beginnt die Ausscheidung erst, wenn die Flüssigkeit die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Neben den gelben Blättchen bemerkt man oft ro-

*) POGGENDORFF's Ann. 1833 B. 28, S. 117. Siehe auch oben S. 54.

**) POGGENDORFF's Ann. 1840 B. 49, S. 404.

the, welche ohne Rückstand zu lassen und ohne Aufbrausen sich in verdünnter Essigsäure auflösen, also keine Mennige sind. Erhitzt man die rothen Blättchen, so werden sie beim Erkalten gelb; erhitzt man das gelbe Oxyd, so zeigt es beim Erhitzen eine ebenso rothe Farbe wie die rothen Blättchen; beim Erkalten nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an. Offenbar rührt auch hier die Farbenveränderung von einer Formveränderung her, wenn man auch die Form der rothen Krystalle nicht kennt. Es ergibt sich aber aus den angestellten Versuchen, dass die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren Temperatur hervorgebracht werden kann und bei der gewöhnlichen sich beibehält, zugleich erklärt sich daraus, weshalb die käufliche Glätte häufig roth aussieht, wenn sie auch keine Spur von Kupferoxydul oder Mennige enthält.

Ueber die Veränderung, welche der durch Schmelzung dargestellte Schwefel erleidet, machte MITSCHERLICH im Jahre 1852 eine sehr interessante Beobachtung.*) Die auf solche Weise dargestellten Krystalle sind ursprünglich durchsichtig und werden, wenn man sie noch heiss von der derben Masse, worauf sie sitzen, trennt, nur langsam undurchsichtig, indem von einzelnen Punkten die Veränderung anfängt und mehrere Tage vergehen, ehe sie vollendet ist. Die einzelnen Krystalle behalten dabei ihre glänzende und glatte Oberfläche, so dass sie selbst noch mit dem Reflexionsgoniometer messbar sind, und wenn auch dieses Undurchsichtigwerden darauf beruht, dass sich der zwei-und-eingliedrige Schwefel in den ein-und-einaxigen umändert, so sind doch in den umgeänderten zwei-und-eingliedrigen Krystallen die nun entstandenen Krystalle so klein, dass man sie in den seltensten Fällen erkennen kann. MITSCHERLICH machte nun die Beobachtung, dass durch Flüssigkeiten, worin der Schwefel auflöslich ist, am besten durch Schwefelkohlenstoff, diese Umänderung augenblicklich vor sich geht und ausserdem die Oberfläche der Krystalle ganz rauh wird von den hervortretenden Ecken der neugebildeten Krystalle, die so gross sind, dass man sehr deutlich die Form der Rhombenoc-täeder erkennen kann. Man braucht dazu mit dem Ende eines längern prismatischen Krystalls die

*) Monatsberichte der Akademie von 1852 und POGGENDORFF's Ann. B. 88, S. 328.

gesättigte Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff nur zu berühren, damit von dieser Stelle aus die Umänderung sich sogleich durch den ganzen Krystall verbreitet.

Bei dieser Umänderung wird, wie schon MARCHAND und SCHEERER gefunden haben, viel Wärme frei, und MITSCHERLICH benutzte nun die gemachte Erfahrung, um die Menge derselben mit Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln mittelst des Calorimeters zu bestimmen. Er fand, dass eine bestimmte Menge von Schwefel bei dem Uebergang aus dem zwei-und-eingliedrigen Zustand in den ein-und-einaxigen so viel Wärme entwickelt als nöthig wäre, um dieselbe Menge von Schwefel um 12,1 Grad zu erwärmen, was also, da die Wärme-Capacität des Schwefels 0,1880 ist, 2,27 Wärmeeinheiten ausmacht.

Bald darauf zeigte MITSCHERLICH*), das der sogenannte rothe und schwarze Schwefel, die man auch für besondere allotropische Zustände des Schwefels gehalten hatte, keine solche Zustände, sondern nichts anderes als Verunreinigungen des gewöhnlichen Schwefels sind. Der Schwefel verbindet sich nämlich mit Fett, wenn man ihn damit schmelzt, die Verbindung löst sich in flüssigem Schwefel auf und färbt ihn dadurch, je nach der Menge desselben roth oder schwarz. Aber diese Verbindung gehört zu den am stärksten färbenden Substanzen, so dass 500 Theile Schwefel mit einem Theil Fett geschmolzen und dann in kaltes Wasser gegossen, ganz schwarz, und 3000 Theile davon noch tief roth gefärbt erscheinen. Man braucht nur den Schwefel mit der Hand anzufassen, um ihn wenn er bis zum Kochen erhitzt worden ist, noch schwach röthlich erscheinen zu lassen. Hat man die Oberfläche von einem Stücke des natürlich vorkommenden Schwefels sorgfältig abgeschlagen, indem man dasselbe mit der Zange festgehalten, hat man das Stück sodann in einem zuvor geglühten Gefässe geschmelzt und rasch erkalten lassen, so kann man es so oft schmelzen als man will, ohne dass es seine Farbe ändert. Giesst man den geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man zähen Schwefel, der im reflectirten Lichte rein citronengelb und im refrangirten Lichte schwefelgelb d. i. grünlichgelb aussieht.

Die Ursache, weshalb MITSCHERLICH seine krystallographischen Arbeiten, die er seit 1828 begonnen, so langsam fortsetzte

*) Journal f. prakt. Chem. 1856 B. 67, S. 369.

und seit 1833 fast ganz unterliess, war ein anderes grosses Unternehmen, welches er seit dieser Zeit auszuführen anfang, die Herausgabe seines Lehrbuchs der Chemie, dessen erster Band in zwei Abtheilungen 1829 bis 1831, der zweite Band ebenfalls in 2 Abtheilungen 1835 bis 1840 erschien. MITSCHERLICH hatte sich für die Herausgabe dieses Werkes lange vorbereitet durch eigene Untersuchungen und Arbeiten, durch seine Vorträge, durch den Umgang mit den ausgezeichnetsten Chemikern Europas, den Besuch ihrer Laboratorien, so wie der wichtigsten technischen Anstalten und Hüttenwerke. Er hatte so gesucht, sein Buch ebenso gründlich und klar, als durch Hervorhebung des Wichtigsten und durch stete Anwendung der Lehren der Chemie auf das Leben so praktisch wie möglich zu machen. Es war bestimmt, wie er selbst in der Vorrede sagt, hauptsächlich für Studierende zum Selbstunterricht und zur Benutzung sowohl bei Vorlesungen als auch bei Anstellung von Versuchen. Er hatte alle dazu nöthigen Apparate so zweckmässig und einfach eingerichtet, dass Jeder die Versuche auch selbst mit geringen Mitteln leicht anstellen, sich von der Richtigkeit der Thatsachen überzeugen und zum Beobachten ausbilden konnte. Eine grosse Anzahl von Abbildungen sowohl der Apparate, womit die Versuche im Kleinen angestellt werden, als auch von technischen Anstalten und Hüttenwerken, zur Versinnlichung der chemischen Prozesse im Grossen, wurde in Holzschnitten in den Text gesetzt. Zu der Anfertigung derselben hatte er weder Mühe noch Kosten gescheut; er liess erst Modelle von Holz verfertigen, zu deren Darstellung er sich einen eigenen geschickten Tischler hielt, nach dessen Arbeiten dann erst die Zeichnungen für die Holzschnitte gemacht wurden. MITSCHERLICH war der Erste, der diese Art der Darstellung von Gegenständen, wie sie bis dahin fast nur in englischen Lehrbüchern gebräuchlich war, in Deutschland einführte; sie fand so viel Beifall, dass sie sich schnell verbreitete. Copien seiner Holzschnitte gingen in fast alle Lehrbücher des In- und Auslandes über.

MITSCHERLICH hatte in sein Lehrbuch die Namen der Männer nicht angeführt, denen wir die wichtigsten Entdeckungen, durch welche die Chemie auf ihren jetzigen hohen Standpunkt gelangt ist, verdanken. Es war seine Absicht, in einem folgenden Theile dies nachzuholen und eine Geschichte der Chemie zu geben, wozu es aber nicht gekommen ist. Eben so hat er in sein

Lehrbuch eine grosse Menge von eigenen Beobachtungen aufgenommen, die er nicht zuvor in Journalen bekannt gemacht, was den Nachtheil hatte, dass vieles in die Wissenschaft aufgenommen wurde, ohne dass sie erfuhr, wer es eingeführt hatte. Dies schmerzte ihn allerdings oft sehr, indessen hatte er es sich doch selbst zuzuschreiben und es verminderte auch den Werth und Nutzen des Buches für den Leser nicht. Bei der grossen Zahl seiner Zuhörer und dem bald auch in weiteren Kreisen sich Anerkennung verschaffenden Werthe des Buches erlebte es in kurzer Zeit mehrere Auflagen, eine fünfte wurde 1853 angefangen, ist aber leider nicht vollendet worden.

Mit dem Jahre 1833 hörten die Arbeiten, die mehr oder weniger auf die weitere Erforschung des Zusammenhanges zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform der Körper hinausliefen, ich will nicht sagen ganz auf, denn dass MITSCHERLICH immer wieder zu ihnen von Zeit zu Zeit zurückgekehrt ist, geht schon aus dem Gesagten hervor, doch fingen sie an, mehr in den Hintergrund zu treten, da er seine wissenschaftliche Thätigkeit nunmehr der organischen Chemie zuwandte, wozu seine Arbeiten über das Benzin wohl die Veranlassung waren. In dem genannten Jahre, also noch ehe der zweite Theil seines Lehrbuches erschienen war, machte er noch erst eine wichtige Arbeit über das specifische Gewicht von Dämpfen und ihr Verhältniss zu den chemischen Proportionen *), in welcher er das specifische Gewicht der Dämpfe sowohl von einfachen Körpern, wie von Brom, Schwefel, Phosphor, Arsenik und Quecksilber als auch von Verbindungen, wie von der salpetrichten Salpetersäure, der Schwefelsäure u. s. w. bestimmte, also von Dämpfen, deren spec. Gew. theils schon vor ihm von DUMAS, theils noch gar nicht vorher bestimmt war. Aber noch in demselben Jahre fing er schon die Untersuchung über das Benzin an **), die ihn nun zu einer ganzen Reihe von Untersuchungen im Gebiete der organischen Chemie führte, denen ich jedoch, so wichtig und entscheidend sie auch für manche Ansichten gewesen sind, hier nicht folge.

Diese die organische Chemie betreffenden Arbeiten nahmen MITSCHERLICH fast zwölf Jahre unausgesetzt in Anspruch, wor-

*) PÖGGENDORF'S ANN. 1833 B. 29, S. 192.

***) POGGENDORFF'S ANN. B. 29, S. 231.

auf er auch in diesen nachliess und seine Thätigkeit wieder einem anderen Zweige der Naturwissenschaft, der Geognosie, zuwandte. Mit geognostischen Speculationen über Bildung des Urgebirges, sowie über die Entstehung der Mineralquellen und Vulcane, überhaupt mit denjenigen Theilen der Geognosie, die ihm als Chemiker nahe lagen, hatte er sich seit seiner Arbeit über die künstliche Darstellung der Mineralien immer gern beschäftigt, dabei aber auch andere Theile der Geognosie nicht unberücksichtigt gelassen. Auf seinen früheren Reisen, wenn er auf ihnen auch mehr den Zweck verfolgte, technische Anstalten, Fabriken und Hüttenwerke zu sehen, war doch stets seine Aufmerksamkeit auch auf den geognostischen Bau der von ihm bereisten Gegenden gerichtet gewesen. In seinem Cursus über Chemie hatte er häufig die letzten Vorlesungen des Semesters dazu benutzt, eine Uebersicht über Erdbildung und die Veränderungen, die auf der Oberfläche stattfinden, zu geben, und eben dies that er auch am Schlusse einer Reihe von Vorträgen, die er im Winter 1838 bis 1839 in zwei wöchentlichen Stunden vor einem ausgewählten Publicum, zu welchem auch Damen gehörten, hielt.

Auf früheren Reisen hatte er schon die Eifel mit ihren ausgebrannten Vulkanen kennen gelernt, in den dreissiger Jahren fing er an, sie im Zusammenhang zu bereisen und seit der Zeit entstand in ihm der Plan, eine vollständige Beschreibung des vulkanischen Theiles der Eifel herauszugeben und daran eine Theorie der Vulkane überhaupt zu knüpfen. Er wiederholte nun die Reisen nach der Eifel mehrere Jahre, und da das nähere Studium dieses Gebirges eine Vergleichung der vulkanischen Gegenden anderer Länder nothwendig machte, so besuchte er nach und nach auch die hauptsächlichsten vulkanischen Gebiete von Italien, Frankreich und Deutschland, namentlich den Vesuv, die phlegräischen Felder mit Ischia, die liparischen Inseln, den Aetna, den Vultur, das Albaner Gebirge und überhaupt die Gegend von Rom, die Maremmen Toscana's, die ausgebrannten Vulcane der Auvergne und des Vivarais, den Mont Dore und den Cantal, den Kaiserstuhl, die Rhön, den Westerwald, das Siebengebirge und das Mittelgebirge, und mehrere dieser Gegenden mehrere Male. Aber bei allen diesen Vorbereitungen ist es zu der Herausgabe der Beschreibung der Eifel nicht gekommen. Ueber einzelne Theile der Eifel hielt MITSCHERLICH

Vorträge in der Akademie in den Jahren 1849, 1854 und 1858 unter Vorlegung von Karten und Reliefs, aber auch diese Vorträge erschienen nicht in den akademischen Schriften. Das Wenige, was er über geognostische Gegenstände bekannt gemacht hat, beschränkt sich auf die Blätter, die er bei Gelegenheit der im Winter 1838 gehaltenen Vorträge für seine Zuhörer drucken liess, um dem Gedächtnisse derselben zu Hülfe zu kommen, und ausserdem auf zwei kleinere Aufsätze, welche sich in den Monatsberichten der Akademie vom August 1851 und December 1852 befinden. Die ersteren Blätter, wenngleich sie nicht in den Buchhandel gekommen sind, sondern als gedrucktes Manuscript vertheilt wurden, dennoch aber auch in weitere Kreise sich verbreitet haben, sind interessant, weil MITSCHERLICH darin seine Ideen über vulkanische Processe überhaupt, wie er sie wenigstens damals hatte, niedergelegt hat. Von der Ursache der Thätigkeit der Vulkane, z. B. des Vesuvs, sagt er S. 71, könnte man sich folgende Vorstellung bilden: Durch viele Spalten dringt wie bei den Quellen das Wasser tief in die Erde, bis die Temperatur desselben 1000 Grad ist, wozu eine Tiefe von 100,000 Fuss nöthig ist; aus derjenigen Spalte, in welcher der geringste Widerstand stattfindet, dringt das Wasser als Wasserdampf heraus. Trifft das Wasser auf seinem Wege Schichten von schmelzbaren Gebirgsarten an, so werden diese schmelzen und in den Kanal hinaufgedrängt werden; hat sich durch das Abschmelzen eine Höhle gebildet, so werden in dem obern Raum derselben sich die Wasserdämpfe ansammeln und durch ihren Druck die flüssige Säule (in dem Kanale) in die Höhe drücken. Beträgt die Tiefe der Spalten (durch welche das Wasser eindringt) 100,000 Fuss, so kann die Höhe der Lava, welche dadurch in die Höhe gedrückt wird, ungefähr 30,000 Fuss betragen; vermehrt sich die Masse der Dämpfe in der Höhle, so wird ein Theil durch den Kanal in die Höhe steigen, die obere zähe Lavadecke zersprengen und einen Auswurf bewirken. Eine kleine Zeit wird vergehen, bis sich wieder grössere Mengen von Dämpfen in der Höhle ansammeln, und dann wird sich der Auswurf wiederholen, ganz so wie das Herauswerfen des Wassers beim Carlsbader Sprudel stattfindet und wie man es leicht künstlich mittelst einfacher Apparate nachmachen kann. Je mehr Wassermassen sich entwickeln, um so mehr wird sich die ausgeworfene Masse rund um die Oeffnung herum vermehren und in der Mitte dieser Masse

selbst wird die flüssige Masse emporsteigen, die ausgeworfenen Massen zusammenschmelzen, wenn Spalten entstehen in diese hineindringen, bis die ausgeworfenen Massen eine bestimmte Höhe erreichen und der Druck der flüssigen Masse gegen die Seitenwände des Kraters so gross wird, dass sich eine Oeffnung, gewöhnlich eine mehr oder weniger senkrechte Spalte bildet, woraus dieselbe abfliessen kann. Hat sich eine solche Oeffnung gebildet und fliesst dadurch von der flüssigen Masse ein bedeutender Theil ab, so erleiden die Wasserdämpfe (in dem Kanale) und in den Spalten nicht mehr denselben Druck; sie strömen nun durch die flüssige Masse in dem Kanal hindurch und reissen diese mit sich. Die aus dem Krater aufsteigenden Wasserdämpfe erscheinen durch die noch glühend mit fortgerissenen Steine als Flamme und in den höheren Regionen durch die Ausdehnung, die sie erleiden, und durch die Luft erkaltet als Wolke. — So wird versucht, den ganzen vulkanischen Process sehr einfach durch das bis in grosse Tiefe dringende und als Dampf wieder aufsteigende Wasser zu erklären.

Die sogenannten Maare der Eifel sind nach ihm Ausbruchsoeffnungen, aus welchen nur Wasserdämpfe mit Bruchstücken der durchbrochenen Grauwacke ausgestossen wurden, sich aber keine Lavaströme ergossen. Er nannte sie daher auch Gasvulkane. Sie entstehen dadurch, dass der emporsteigende Basalt unterirdische Ansammlungen von Wasser angetroffen, das in Dampf verwandelt die bedeckende Grauwacke durchbrochen hat.

Von den beiden Aufsätzen in den Monatsberichten der Akademie betrifft der erstere die Geschiebe von Granit und Porphyr, die sich an mehreren hohen Punkten in der Umgegend von Neapel finden. Sie gaben MITSCHERLICH die Veranlassung, aus ihnen Folgerungen über die Hebung von Italien abzuleiten, indem er ihnen einen ähnlichen Ursprung zuschreibt wie den Urgebirgs-Geschieben, die sich in der norddeutschen Ebene finden.

Die Geschiebe haben Aehnlichkeit mit solchen Gesteinen, wie sie zu Baveno am Lago maggiore oder bei Botzen in Tyrol vorkommen. MITSCHERLICH nimmt an, dass sie auch von dort abstammen und wie die Geschiebe Norddeutschlands durch Eismassen von N. nach S. getragen sind, die dann an den Spitzen der Berge bei Neapel strandeten, als diese noch allein aus dem Meere hervorragten. Wahrscheinlich würden diese Geschiebe auch noch auf anderen Höhen Unter-Italiens vorkommen und später

gefunden werden, die dann auch schon aus dem Meere hervorgeragt hätten. Es ist nicht unmöglich, bemerkt MITSCHERLICH*), dass schon vor der Bildung der jüngsten tertiären Formation von Unter-Italien und Sicilien der Transport dieser Blöcke stattfand, und dass mit diesem letztern auch die ältesten vulkanischen Bildungen zusammenhängen, so dass die allgemeine Hebung dieser Länder mit den vulkanischen Erscheinungen im Zusammenhange steht.

Weniger problematisch, wenn auch zu ähnlichen Folgerungen führend, ist der andere Aufsatz in den Monatsberichten, der die Coirons im südlichen Frankreich bespricht. Die Coirons bilden eine grosse, fast kreisförmige, aus Basalt bestehende Hochebene auf der Westseite der Rhone und südlich von Privas. Sie fällt nach allen Seiten steil ab und von ihr ziehen sich nach allen Seiten tiefe Thäler hinab, welche Auswaschungsthäler sind, wie auch jetzt noch Wasser in kleinen Bächen in ihnen fliesst. In diesen Thälern sieht man zu beiden Seiten oben die horizontal ausgebreitete Basaltdecke, in ihrem untern Theile meistens in senkrecht stehenden schönen Säulen abgesondert und auf horizontalen Kalk- und Mergelschichten der Jura- und älteren Kreideformation gelagert. Die Grenze zwischen beiden Formationen ist meistens überrollt, an mehreren Stellen aber künstlich entblösst, um hier den sonst in der Gegend fehlenden Mörtel-Sand aus einer Sandschicht zu holen, die zwischen dem Basalt und den Kalksteinschichten liegt. Letztere enthält zahlreiche Geschiebe von Granit und Gneiss von derselben Art, wie beide Gesteine weiter westlich an der Ardèche anstehen; auch haben sich darin Thierknochen und Stoss- und Backzähne von Mastodonten gefunden, die die Sandschicht als eine verhältnissmässig junge betrachten lassen. Wahrscheinlich ist also früher an der Stelle, wo man noch jetzt das Sandlager mit den Geschieben findet, ein Strom von NW. nach SO. geflossen, welcher vorher das in W. und N. vorliegende Urgebirge durchströmte und auf den ostwärts angrenzenden Jura- und Kreideschichten Sand und Geschiebe absetzte. In diesem neuern Gebirge haben dann die Durchbrüche von Basalt stattgefunden und in solcher Häufigkeit, dass der Basalt eine zusammenhängende Decke über den Sand- und Kalksteinschichten bildete, die er bei seinem Durchbruch bedeutend

*) A. a. O. S. 601.

über die umliegende Gegend gehoben hat. Aehnlich der Bildung der Coirons ist die des Mont Dore und des Cantals, welche auch nach der jüngsten tertiären Bildung erfolgte, und es ist kein entscheidender Grund vorhanden, wie MITSCHERLICH bemerkt*), dass alle diese Bildungen und die Hebung, die ihnen voranging, nicht in derselben Periode erfolgt seien und nicht durch dieselbe Ursache, durch den Druck nämlich einer unter der festen Erdkruste zusammenhängenden flüssigen Masse. Nur fand in dem Mont Dore und Cantal zwischen den jüngsten Tertiärbildungen und dieser Hebung eine grosse Trachyt- und Trachytconglomeratbildung statt, die mit gehoben wurde, und die auf den Coirons fehlt.

MITSCHERLICH nahm eine solche neue Hebung auch von dem Erzgebirge an. Er war in dem Jahre darauf, als er die Coirons untersucht hatte, also 1853 dorthin gereist, um die Geschiebelager, auf denen bei Annaberg, Scheibenberg und am Bärenstein der Basalt ruht, zu untersuchen; er kehrte mit der Ueberzeugung zurück, dass jene Geschiebelager Rückstände einer grosser Sandbedeckung seien, die der Basalt bei seinem Durchbruche bedeckt und dadurch vor der Zerstörung geschützt habe, und dass bei dem Durchbruch des Basalts das Erzgebirge gehoben sei. Doch waren dies nur Ansichten, die MITSCHERLICH gegen seine Freunde geäussert hat, bekannt gemacht hat er darüber nichts.

Wenn nun auch die erwähnten Vorträge über die Eifel in den Schriften der Akademie nicht erschienen sind, so sind sie doch vollständig vorhanden, wie auch ausserdem noch eine grosse Menge anderer Manuscripte über die Eifel nebst Analysen von Mineralien und Gebirgsarten, die von ihm selbst oder von anderen Chemikern in seinem Laboratorium angestellt sind. Dr. ROTH hat es übernommen, das Vorhandene zu sichten und für den Druck zu ordnen, es wird auf diese Weise wohl der wissenschaftlichen Welt zu Gute kommen. In den Herbstferien von 1861 ging MITSCHERLICH das letzte Mal in wissenschaftlichen Zwecken nach der Eifel, im December 1861 bekam er die ersten Anfälle von Brustkrämpfen, sein Herzleiden vermehrte sich im Sommer 1862, mit Mühe beendete er die Vorlesungen. In den Herbstferien dieses Jahres ging er wohl wieder nach dem

*) A. a. O. S. 645.

Rhein, doch nur zu einem ländlichen Aufenthalte in der Nähe von Bonn, dem Wohnorte seines Schwiegersohnes, des Professors BUSCH. Er erholte sich hier auch in der That so weit, dass er sehr gestärkt nach Berlin zurückkehrte und seine Winter-Vorlesungen beginnen konnte; doch war es ihm nicht möglich sie lange fortzusetzen; schon 14 Tage vor Weihnachten musste er sie aussetzen, um sie nie wieder anfangen zu können. Im Frühjahr 1863 bezog er noch eine Sommerwohnung in Schöneberg bei Berlin und hier endete er am 28. August, Morgens um 6 $\frac{1}{2}$ Uhr, schmerzlos sein thatenreiches Leben im 69. Jahre seines Alters. Sein Name wird aber fortleben in der Geschichte der Wissenschaft, die durch ihn Fortschritte in grösserem Maassstabe gemacht hat. Es giebt wenige Naturforscher, die eine solche Vielseitigkeit des Geistes mit einer so gründlichen Bildung vereinigten und bei einem solchen Talent der Beobachtung aus ihren Beobachtungen so folgenreiche Resultate zu ziehen verstanden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1863-1864

Band/Volume: [16](#)

Autor(en)/Author(s): Rose Gustav

Artikel/Article: [Zur Erinnerung an E. Mitscherlich. 21-72](#)