7. Ueber die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie.*)

Von Herrn A. Arzruni in Berlin.

Die in der Natur vorkommenden festen Körper erscheinen in zweierlei Arten von Gruppirungen, entweder sind sie amorph, d. h. unregelmässig geformt, oder als sogen. Krystalle, welche ihrem Aeusseren nach durch regelmässige, ebenflächige Begrenzung charakterisirt sind.

Aber nicht nur durch die äussere Erscheinung ist die Trennung in diese beiden grösseren Abtheilungen gerechtfertigt, es ist vielmehr eine scharfe Scheidung zwischen denselben einzuhalten auf Grund ihres inneren Baues und ihrer physikalischen Eigenschaften. Bekanntlich unterscheiden sich die festen Körper von den Flüssigkeiten dadurch, dass die ersteren feste Gleichgewichtslagen ihrer kleinsten Theilchen besitzen. Sollen diese kleinsten Theilchen, die physikalischen Moleküle, aus ihrer Gleichgewichtslage herausgebracht werden, so leisten die zwischen ihnen wirkenden Kräfte einen Widerstand.

Während der Widerstand, welchen die kleinsten Theilchen eines amorphen Körpers zeigen, nach allen Richtungen derselbe ist, sofern der Körper in sich homogen ist, ist es ein Hauptmerkmal der Krystalle, dass der Widerstand, welcher von ihren kleinsten Theilchen einer das Gleichgewicht zu stören vermögenden Kraft entgegengebracht wird, ein nach verschiedenen Richtungen verschiedener ist und sich mit der Richtung nach gewissen Gesetzen ändert.

Auch in chemischer Beziehung sind die amorphen und krystallisirten Körper streng auseinander zu halten:

Während die ersteren selten eine chemische Verbindung nach bestimmten Atomverhältnissen darbieten, sondern vielmehr ein Gemenge von wechselndem Charakter sind, zeichnen sich die krystallisirten Körper durch eine bestimmte chemische

---

*) Vorlesung, gehalten behufs Habilitation vor der philosophischen Facultät der königl. Universität zu Berlin am 9. Juli 1877.

Zusammensetzung aus — ein Umstand, welcher schon sehr früh die Mineralogen zu der Annahme veranlasste, dass

> jeder chemischen Verbindung eine bestimmte Krystallform zukomme.

Wenn dieser Satz in späteren Zeiten, durch die Fortschritte der Chemie, in manchen Beziehungen modificirt worden ist, so halten wir auch jetzt noch an dem Principe fest, dass

> die Krystallform eines Körpers wesentlich von seiner Zusammensetzung abhängt.

Es liegt im Wesen aller experimentellen Wissenschaften, dass sie die gewonnenen Thatsachen in Zusammenhang zu bringen suchen und, so lange sie nicht im Stande sind sich auf allgemeinere Gesetze zu stützen, zu solchen Hypothesen ihre Zuflucht nehmen, welche am meisten geeignet sind, den bestehenden Zustand des Wissens auf dem betreffenden Gebiete zu umfassen, die experimentell erkannten Thatsachen miteinander in Einklang zu bringen, zu erklären.

In diesem Stadium befindet sich gegenwärtig die chemische Krystallographie. Aber, wenn auch unsere Kenntnisse von dem Zusammenhange der geometrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung noch nicht soweit vorgeschritten sind, dass wir aus der chemischen Natur eines Körpers unmittelbar auf die ihm zukommende regelmässige Form schliessen können, so hat uns die Erfahrung doch Beziehungen kennen gelehrt, welche nicht als zufällige betrachtet werden können.

Wenn also die meisten Thatsachen, welche die Beziehungen zwischen der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung betreffen, mit anderen Worten dem Gebiete der chemischen Krystallographie angehören, wesentlich Erfahrungssätze primitiver Natur sind, so ist es dennoch unsere Pflicht, dieselben zu verzeichnen und durch neue Forschungen das Gebiet mit neuen Thatsachen zu bereichern, ehe wir die Berechtigung erlangen, einen Versuch zu machen, die Ergebnisse in ein allgemeines Gesetz zusammenzufassen.

Schon in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts waren einige Chemiker und Mineralogen, vorwiegend in Frankreich, darauf aufmerksam geworden, dass die chemische Zusammensetzung die Gestalt der Körper beeinflusse, aber erst seit den Arbeiten Mitscherlich's ist es möglich geworden, diesen Er-

scheinungen einen Ausdruck zu geben. MITSCHERLICH war es, welcher zuerst bemerkte, dass einerseits chemisch analog zusammengesetzte Verbindungen öfters die Eigenschaft besitzen, in ähnlichen Krystallgestalten zu erscheinen, andererseits aber, dass einige Substanzen auch noch, je nach den Umständen, unter welchen sich Krystalle derselben bilden, in verschiedenen, aufeinander nicht zurückführbaren Formen aufzutreten vermögen. Durch MITSCHERLICH's Untersuchung der Alkaliphosphate und der Sulfate der zweiwerthigen Metalle einerseits, andererseits durch seine Beobachtungen an den Krystallen des Schwefels sind die beiden Hauptsätze der jetzigen chemischen Krystallographie begründet worden, nämlich die Lehre der Isomorphie und die Kenntniss der Erscheinung, welche wir mit dem Namen Polymorphismus bezeichnen.

Die ersten beiden Arbeiten MITSCHERLICH's, welche einen Umsturz der bis dahin angenommenen Begriffe in der chemischen Krystallographie hervorriefen, brachten zwar auch neue Thatsachen, MITSCHERLICH's Verdienst besteht aber hauptsächlich darin, dass er aus den Beobachtungen richtigere Schlüsse zu ziehen verstanden hat, als seine Vorgänger auf diesem Gebiete.

Der von HAUY aufgestellte Satz, dass jeder chemischen Verbindung eine bestimmte Krystallform zukäme, war zu der Zeit als allgemeingültig angesehen und veranlasste, bei den damaligen mangelhaften analytisch-chemischen Methoden, eine ganze Reihe von Körpern, welche in späteren Zeiten als verschieden erkannt wurden, für dasselbe zu halten. Es waren auch Fälle von Zusammenkrystallisiren analog zusammengesetzter Verbindungen bekannt, aber die Erklärung hiess:

> ein Körper hat grössere Krystallisationskraft, als die mit ihm in wechselnden Mengen zusammen vorkommenden und zwingt daher diesen letzteren seine eigene äussere Form auf.

Gegen diese Ansichten trat MITSCHERLICH auf, indem er durch eine Reihe von Beobachtungen die Fragen, die er sich gestellt hatte, zu beantworten suchte. Durch eine rein chemische Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze der Alkalimetalle ist MITSCHERLICH bekanntlich auf seine grosse Entdeckung geführt worden. Es fiel ihm zuerst die Identität der Formen bei den entsprechenden Salzen der beiden Säuren auf. — Zur Zeit, als er seine Arbeit über die schwefelsauren Salze der zweiwerthigen Metalle ausführte, war MITSCHERLICH noch der Meinung, dass die Aehnlichkeit der Krystallformen lediglich bedingt sei durch die gleiche Anzahl

der Elementaratome, welche zu einem Molekül einer Verbindung zusammentreten. Er bemerkte zugleich, dass das Zusammenkrystallisiren von chemischen Verbindungen nur dann gelang, wenn dieselben vollkommen analog zusammengesetzt waren. — Später erst erkannte er, dass die Form einer Verbindung nicht allein von der absoluten Anzahl der ihr Molekül zusammensetzenden Elementaratome abhängt, sondern auch von der Natur derselben, dass also eine gleiche Anzahl von Atomen in zwei Verbindungen noch nicht nothwendig eine Gleichheit ihrer geometrischen Form nach sich zieht. Diese Beobachtung veranlasste ihn, die Elemente nach isomorphen Gruppen zu ordnen und als Bedingung für die Isomorphie zweier Körper ihre Fähigkeit zusammenzukrystallisiren, aufzustellen.

Die Isomorphie gewann darauf eine steigende Bedeutung durch die Entdeckung der neuen Säure des Selens, auf welche Mitscherlich geführt wurde durch die Form ihrer Salze, welche vollkommen mit denen der Schwefelsäure übereinstimmten.

Mitscherlich unterzog seine Krystalle genauen Messungen und bestätigte die bereits von Wollaston gemachte Beobachtung, dass isomorphe Körper bei analogen Symmetrieverhältnissen nicht absolut dieselben Winkelgrössen besitzen, sondern Differenzen zeigen, welche von Hauy übersehen worden waren. — So zeigte er, dass die Sulfate des Magnesiums, Zinks und Nickels, diejenigen von Eisen und Cobalt nicht identische Formen besitzen, sondern durch eine constante Verschiedenheit in ihren entsprechenden Winkeln sich unterscheiden.

Dieselbe Erscheinung wurde durch genaue Messungen auch an isomorphen Mineralien constatirt, so erwiesen sich z. B. bei den rhomboëdrischen Carbonaten Winkelunterschiede, welche bei den Endgliedern der Reihe, dem Kalkspath und dem Zinkspath 2^0 überstiegen. Auch die seit längerer Zeit schwebende Frage über die Ursache der rhombischen Form des Aragonits, der anderen Modification des Calciumcarbonats, welche man bis dahin in einer geringen Beimengung des entsprechenden Strontiumsalzes gesucht hatte, gelangte zu einer befriedigenden Lösung, indem bereits unzweifelhafte Beispiele von Dimorphie im einfach phosphorsauren Natrium $NaH_2PO_4 + H_2O$ und im Schwefel vorlagen.

Von den Alaunen ausgehend zeigte Mitscherlich, dass eine Reihe von Elementen, welchen die Eigenschaft zukommt, durch zwei ihrer Atome drei Atome Sauerstoff zu binden, auch in ihren einfacheren Verbindungen grosse Analogien aufweisen, so sind Fe_2O_3 und Al_2O_3 nicht nur in den Alaunen isomorph, sondern auch in denjenigen Verbindungen,

welche aus einem Monoxyd und einem Sesquioxyd bestehen, den sogen. Spinellen. Die Analogie geht aber noch weiter, indem es sich erweist, dass diese Verbindungen, die Sesquioxyde, auch für sich als isomorph zu betrachten sind, wie es natürliches Eisenoxyd und natürliche Thonerde, Eisenglanz und Korund, deutlich zu erkennen geben.

Wenn ich mir erlaubt habe, die von MITSCHERLICH erkannten Thatsachen hier so ausführlich wiederzugeben, so mag es eine Rechtfertigung darin finden, dass dieselben, trotz der Fortschritte, welche die Chemie in den letzten Jahren zu verzeichnen hat, auch jetzt noch ihre volle Giltigkeit behalten haben. — MITSCHERLICH war eben nicht allein der Begründer der neuen Auffassung von dem Zusammenhange der äusseren Form und des chemischen Baues fester Körper, sondern zugleich auch derjenige, welcher die meisten Belege für die Bestätigung seiner Theorie geliefert hat. — Diese Thatsachen waren es, welche zur Grundlage späterer Forschungen geworden sind, und wenn G. ROSE auch mit vollem Rechte bemerkt:

„Wahrscheinlich ist das Gesetz von MITSCHERLICH nur ein bestimmter specieller Fall eines noch allgemeineren Gesetzes, dessen Fassung noch nicht gefunden ist“,

so ist es andererseits nicht zu leugnen, dass wir durch neuere Forschungen, besonders durch die Hilfe der Chemie und Physik nicht mit Unrecht uns diesem Zeitpunkte näher gerückt betrachten können.

Mag mir gestattet sein, hier kurz die Fortschritte zu erwähnen, welche, seit MITSCHERLICH's Entdeckung, die chemische Krystallographie erfahren hat:

> Die Entdeckung der Beziehungen der isomorphen Verbindungen zum Molekularvolum, das Studium der isomorphen Mischungen, die Aufstellung der Morphotropie, die Studien über die Dimorphie — das sind die wesentlichsten Ergebnisse, welche auf diesem Gebiete zu verzeichnen sind.

Schon unmittelbar nach der Entdeckung der Isomorphie sah BERZELIUS ein, dass dieselbe ein ziemlich sicheres Mittel darbot, um Aufschluss zu geben über die Zusammensetzung mancher Verbindungen, also mittelbar auch über das Atomgewicht mancher Elemente. So fand sich BERZELIUS durch die Auffindung der Selensäure und Uebermangansäure veranlasst, da die erstere den entsprechenden Sulfaten isomorphe Salze lieferte, während die Salze der zweiten denen der Ueberchlorsäure analoge Formen zeigten, diesen neuen Ver-

bindungen eine den bereits bekannten: Schwefelsäure und Ueberchlorsäure entsprechende Zusammensetzung zuzuschreiben.

Sodann wurden die Salze der Chromsäure und Mangansäure, welche sich ebenfalls als isomorph mit den Sulfaten erwiesen, entsprechend diesen aufgefasst.

Später zeigte Kopp, dass den isomorphen Verbindungen nicht blos gleiche Form und gleiche Zusammensetzung zukomme, sondern dass auch das Molekularvolum isomorpher Reihen, d. h. der Quotient aus dem Molekulargewicht durch das specifische Gewicht, ein gleiches oder nahezu gleiches sei und bei zwei Verbindungen um so weniger sich unterscheide, je grösser die Winkelähnlichkeit ihrer Krystallformen, je vollkommener ihre Isomorphie sei. Diese Aehnlichkeit der Molekularvolumina, welche nicht allgemein ist, findet sich übrigens, wie Kopp selbst ausdrücklich bemerkt, auch bei Körpern, deren Krystallformen nichts Analoges bieten. Dagegen sind die Molekularvolumina dimorpher Körper durchweg verschieden.

Wie schon Mitscherlich erkannt hatte, ist für die Isomorphie zweier Körper viel entscheidender die ihnen zukommende Fähigkeit zusammenzukrystallisiren, die Möglichkeit isomorphe Mischungen aus ihnen darzustellen. Die isomorphen Mischungen unterscheiden sich von den chemischen Verbindungen dadurch, dass sie nicht etwa wie die Doppelsalze nach bestimmten Atomverhältnissen zusammengesetzt sind, sondern dass jeder der isomorphen Bestandtheile in beliebigen, nicht rationalen Verhältnissen mit dem anderen mischbar ist. So sieht man bei den später anzuführenden Mischungen der überchlorsauren und übermangansauren Salze, dass das übermangansaure Kalium in so geringen Mengen in der Mischung vorhanden sein kann, dass es analytisch kaum nachzuweisen ist, und doch eine deutliche Färbung verursacht, welche nicht als mechanische Beimengung zu betrachten ist, da die Krystalle als vollkommen homogen sich erweisen.

Hiermit ist zugleich der Unterschied zwischen isomorphen Mischungen und mechanischen Gemengen ausgesprochen.

Rammelsberg's Untersuchung über die Mischungen der Vitriole des Magnesiums, Zinks, Eisens, Mangans und Kupfers beweisen uns deutlich, dass in denjenigen Fällen, in welchen die erzeugten Mischkrystalle (wie dies z. B. bei den Sulfaten des Magnesiums und Zinks beobachtet worden ist) nahezu dasselbe quantitative Verhältniss der beiden sich mischenden Bestandtheile, wie es in der Lösung enthalten war, zeigten, diese Erscheinung wesentlich durch das nahezu gleiche Lösungsvermögen beider Substanzen bedingt sei, was auch durch die Thatsache bestätigt wurde, dass bei Salzen mit merklich verschiedener Löslichkeit, derselbe Fall nicht mehr eintrat. —

Ein anderes Ergebniss dieser Untersuchung ist, dass die Mischkrystalle, entstanden in einer Lösung von Mg- oder Zn-Sulfat mit Kupfervitriol, welches bekanntlich für sich mit 5 Mol. H_2O und im asymmetrischen Systeme krystallisirt, z. Th. die Form des letzteren annahmen und dann ebenfalls 5 H_2O enthielten, z. Th. aber auch, und zwar mit 7 H_2O, in der monosymmetrischen Gestalt des Eisenvitriols auftraten, wenn in der ursprünglichen Lösung auch keine Spur dieses Salzes enthalten war. Analoge Versuche mit den übrigen Vitriolen erwiesen, dass Mg, Zn, Fe und Mn in ihren schwefelsauren Verbindungen mit 7 H_2O dimorph sind, indem sie bald in einer rhombischen, bald in einer monosymmetrischen Gestalt auftreten können.

In einer Untersuchung der isomorphen Mischungen der überchlor- und übermangansauren Salze schlug P. Groth eine andere Richtung ein, um die Mischungserzeugnisse miteinander und mit den beiden reinen Verbindungen zu vergleichen, nämlich es wurde in jeder Krystallisation nicht nur der Mn-Gehalt durch Titrirung ermittelt, sondern es wurden auch goniometrische Bestimmungen ausgeführt, wobei sich die unerwartete Thatsache herausstellte, dass die Winkel der Mischkrystalle nicht nur nicht im Verhältnisse zu den Mengen der beiden componirenden Verbindungen standen, sondern manchmal Werthe besassen, welche ausserhalb der beiden reinen Verbindungen fielen. Es zeigte sich auch, dass eine sehr geringe Beimengung der Mn-Verbindung schon genügte, um deutliche Abweichungen von den ursprünglichen Werthen in den Winkeln des überchlorsauren Salzes hervorzurufen.

Groth schliesst aus den Resultaten seiner Untersuchung, dass die Aenderung, welche die drei Axen, die im rhombischen System ja relativ irrationale Grössen sind, in den Mischungen erleiden, keine proportionale, sondern eine complicirtere, anscheinend unregelmässige ist.

Zu denselben Resultaten gelangt man bei der Vergleichung der Winkelwerthe der rhomboëdrischen Carbonate. Bei allmähliger Zu- resp. Abnahme des einen Bestandtheils in der Mischung, findet die dadurch hervorgerufene Winkeländerung nicht im selben Sinne statt.

Fernere Beweise dieser complicirten Beziehungen zwischen Winkeländerung und chemischer Zusammensetzung lieferte die Untersuchung der Cölestine, welche meistens kalkhaltig sind. Ordnet man diese verschiedenen isomorphen Mischungen der beiden Sulfate nach der steigenden Grösse eines ihrer Winkel, z. B. nach demjenigen des Spaltungsprismas, so stellt es sich heraus, dass die Endglieder nicht etwa aus den kalkreichsten resp. kalkärmsten Mischungen bestehen, sondern dass manche

ihren Winkeln nach in die Mitte zu stellende Varietäten nicht einen mittleren Kalkgehalt aufweisen, sondern in Bezug auf denselben ausserhalb der Endglieder gestellt werden müssten.

Noch auffallender zeigte sich dieses Verhältniss bei dem Vergleiche, welchen NEMINAR zwischen dem Barytocölestin und dem Baryt und Cölestin ausführte, wobei es sich erwies, dass der Werth einer seiner drei Axen ganz ausserhalb der ihr entsprechenden Grössen der sämmtlichen Baryte und Cölestine fällt, obwohl, aller Wahrscheinlichkeit nach, der Barytocölestin, in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung, gerade in die Mitte der beiden reinen Sulfate, des Baryum und Strontium, gestellt werden müsste.

Wenn auch in manchen Fällen eine grössere und einfachere Gesetzmässigkeit zwischen den geometrischen Constanten isomorpher Mischungen und ihren Mischungsverhältnissen zu herrschen scheint, wie z. B. aus der Untersuchung künstlicher Mn- und Fe-Wolframe hervorgeht, so ist im Allgemeinen die Zahl der Beobachtungen unverhältnissmässig gering in Anbetracht der Wichtigkeit der Frage und daher nicht geeignet, dieselbe endgiltig zu entscheiden.

In allen eben betrachteten Fällen von Isomorphie sind absichtlich Beispiele von Körpern angeführt worden, welche im selben Krystallsysteme krystallisiren, wie auch wohl überhaupt in diesem Sinne allein von isomorphen Substanzen die Rede sein kann.

Es sind uns zwar Fälle bekannt, in welchen man geneigt sein könnte, den Begriff der Isomorphie über ein Krystallsystem hinaus auszudehnen: ich meine die Fälle von Winkelähnlichkeit, wie wir sie oft bei analog constituirten, jedoch verschiedenen Krystallsystemen angehörenden Körpern antreffen. Allein die physikalischen Gründe, wie das optische Verhalten, die thermischen Eigenschaften u. s. w. fallen zu schwer in's Gewicht, als dass man dem Versuche sich unterziehen sollte, principiell und theoretisch constatirt verschiedene Dinge durcheinander zu werfen.

Die Arbeiten SOHNCKE's über die möglichen Krystallsysteme wären schon allein ein genügender Grund, um uns gegen die Annahme von Uebergängen zwischen den einzelnen Krystallsystemen zu schützen.

Auf alle diese Gründe gegen die Ansicht, dass man zwei in verschiedenen Krystallsystemen krystallisirende Körper als isomorph betrachten könne, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da diese Meinung durch die Thatsachen eine directe Widerlegung erfahren hat.

Das auffallendste Beispiel geometrischer Aehnlichkeit bei

verschiedener Symmetrie liefert eines der verbreitetsten Mineralien: der Feldspath.

Bekanntlich sind die beiden Verbindungen Orthoklas und Albit vollkommen analoger Zusammensetzung:

$$2\,K,\ 2\,Al,\ 6\,Si,\ 16\,O \text{ und}$$
$$2\,Na,\ 2\,Al,\ 6\,Si,\ 16\,O,$$

zugleich zeigen beide Körper eine auffallende Aehnlichkeit in ihren geometrischen Verhältnissen, d. h. nahezu gleiche Winkel, entsprechende Ausbildung, selbst analoge Spaltbarkeit und gewisse Aehnlichkeiten im optischen Verhalten; trotzdem gehört der erste dem monosymmetrischen und der zweite dem asymmetrischen Systeme an.

Seit längerer Zeit liessen die chemischen Analysen erkennen, dass fast sämmtliche Orthoklase neben Kali auch Natron in wechselnden Mengen enthalten, andererseits zeigte sich in den Albiten, wenn auch stets in geringen Mengen, Kali.

Diese Thatsachen veranlassten die Vermuthung, dass sowohl die Kalium-, wie die Natrium-Verbindung dimorph sei und die auffallende Winkelähnlichkeit der beiden, verschiedenen Symmetrieverhältnissen unterworfenen Formen nicht einer Isomorphie, sondern der Dimorphie zuzuschreiben sei.

Bekanntlich hat schon Pasteur auf das Vorkommen von ähnlichen Winkeln bei dimorphen Modificationen hingewiesen. — Die zuerst von P. Groth ausgesprochene Meinung, nach welcher es ebenso einen Kalium-Albit, wie einen Natrium-Orthoklas geben müsse, hat nun durch Des Cloizeaux's Entdeckung des Mikroklin eine glänzende Bestätigung gefunden.

Der Mikroklin, ein Kalium-Albit, obwohl asymmetrisch krystallisirt, ist seinen geometrischen Verhältnissen nach dem Orthoklas so nahe, dass er bisher für einen solchen gehalten worden ist und konnte blos auf optischem Wege entdeckt werden. Es ist aber jetzt durch Des Cloizeaux bereits eine grosse Anzahl von Mikroklinvarietäten bekannt gemacht worden, von denen diejenige von Magnet-Cove sich als die reinste und vollkommen Natrium-freie erwies.

Dass auch Natron-Orthoklase existiren, ist ebenfalls vielfach beobachtet worden. Dieser monosymmetrische Natrium-Feldspath weist aber in seinen Winkeln eine ebenso grosse Aehnlichkeit mit dem Albit auf, wie diejenige, welche zwischen dem Orthoklas und dem Mikroklin besteht.

Daraus geht es klar hervor, dass mit dem Orthoklas nicht der Albit isomorph ist, sondern der monosymmetrische Natrium-Feldspath, und umgekehrt mit dem Albit der asymmetrische Mikroklin, und diese beide sind es, welche isomorphe Mischungen bilden.

Das eben angeführte Beispiel ist, wenn auch die am meisten beweisende, so doch keinesfalls eine vereinzelte Thatsache. So zeigte z. B. bereits vor einigen Jahren Topsöe, dass das schwefelsaure und selensaure Beryllium, welche allen Erwartungen nach isomorph sein müssten, bei ihrer vollkommen analogen Zusammensetzung und gleichem Massegehalt von 4 Mol., trotzdem in zwei verschiedenen Krystallsystemen krystallisiren: das erste Salz tetragonal, das zweite rhombisch. Bereitet man jedoch eine Auflösung beider Verbindungen, so entstehen Mischkrystalle, welche bald tetragonal, bald rhombisch sind, je nachdem, in welchem Verhältnisse die beiden Bestandtheile in ihnen enthalten sind. Ist das Verhältniss von Selen und Schwefel ein derartiges, dass auf 1,44 des ersteren nicht mehr wie 3,95 des zweiten kommen, so sind die Krystalle rhombisch, steigert sich jedoch das Verhältniss bis 7,33 und mehr Schwefel auf 1 Selen, so entsteht die tetragonale Form. Wir sehen also, dass sowohl das Sulfat, wie das Seleniat des Berylliums beide Arten der Symmetrie annehmen können, wenn aber die eine Verbindung vorwiegend in einer Form, die andere in der anderen auftritt, so ist für jede derselben die gewöhnlichere zugleich auch die stabilere.

In diese Klasse der isodimorphen Verbindungen gehören wahrscheinlich noch viele andere, bei denen diese Eigenschaft noch nicht constatirt worden ist.

Wir werden uns aber wohl auch nicht irren, wenn wir im Allgemeinen in denjenigen Fällen, bei welchen, der analogen Zusammensetzung wegen, eine Isomorphie zu erwarten wäre, sie aber nicht angetroffen wird, eine Dimorphie voraussetzen, auf welche wir um so entschiedener geführt werden, wenn die beiden isomorph sein sollenden Körper sich durch eine Aehnlichkeit in ihren Winkeln auszeichnen.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben auch in der That gezeigt, dass die Dimorphie, resp. Polymorphie durchaus keine seltene Erscheinung ist. Sobald aber eine der Dimorphie unterworfene Substanz zugleich auch mit einer anderen isomorph ist, so liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass auch diese zweite dimorph sei: mag hierfür das Beispiel der arsenigen und antimonigen Säuren genügen, von denen man früher von der einen nur die reguläre, von der anderen nur die rhombische Krystallform kannte, bis es gelang, auch rhombische arsenige und reguläre antimonige Säure aufzufinden und damit die Dimorphie dieser Verbindungen zu beweisen.

Es ist evident, dass nahezu gleiche Gruppirungen der Krystallmoleküle, welche so oft bei chemisch analog zusammengesetzten Körpern angetroffen werden, ebenso gut auch bei Verbindungen vorkommen können, welche, ihren chemischen

Eigenschaften nach, absolut nichts Gemeinsames miteinander haben, was uns durchaus nicht zu zwingen vermag, solche Körper lediglich auf die Aehnlichkeit ihrer äusseren Gestalt hin für isomorph zu erklären; wie es ja auch nicht nothwendig ist, dass eine Bedingung auch im umgekehrten Sinne ihre Giltigkeit behält. Unzweifelhaft besitzen die regulär krystallisirenden Körper sämmtlich einen analogen krystallmolekularen Bau, was uns noch nicht berechtigt, z. B. Magneteisen und schwefelsaures Guanidin für isomorph zu halten.

Was aber für das reguläre Krystallsystem gilt, kann ebenso bei Krystallsystemen mit geringerer Symmetrie der Fall sein, d. h. es können zwei Körper von gänzlich verschiedener Zusammensetzung nahezu gleiche Krystallgestalt besitzen, ohne desshalb miteinander isomorph zu sein.

Es ist allerdings nicht zu leugnen, dass uns Thatsachen bekannt sind, welche vom Standpunkte unserer gegenwärtigen Anschauungen nicht vollkommen erklärlich erscheinen, wie z. B. die von Tschermak angenommene isomorphe Vertretung des Natron- und Kalk-Feldspaths, welche trotz ihrer geometrischen Aehnlichkeit keine entsprechende chemische Zusammensetzung haben, indem der eine aus

2 Na, 2 Al, 6 Si und 16 O und der andere aus
1 Ca, 2 Al, 2 Si und 8 O besteht.

Wenn uns aber für die Annahme der Isomorphie dieser beiden Verbindungen eine mit unseren sonstigen Erfahrungen im Einklange stehende Erklärung fehlt, so bleibt die Thatsache nichtsdestoweniger bestehen, denn es sind die asymmetrischen Kalknatron-Feldspäthe wohl kaum anders als wie als isomorphe Mischungen aufzufassen, da wir eine ununterbrochene Reihe derselben kennen und jedesmal constatiren können, wie mit steigendem Gehalte der einen Verbindung derjenige der anderen entsprechend geringer wird. Ferner lassen sich alle bis jetzt bekannt gemachten Analysen der Kalknatron-Feldspäthe stets ungezwungen auf m Theile Albit und n Theile Anorthit berechnen.

Es ist zwar von Des Cloizeaux ein Einwand gegen jene Hypothese gemacht worden, wobei er sich ausschliesslich auf die optischen Eigenschaften der Kalknatronfeldspäthe stützt, es ist jedoch die Frage auf diesem Wege nicht eher zu entscheiden, bis uns eine grössere Anzahl von Thatsachen vorliegen werden, aus denen wir ersehen können, wie sich isomorphe Mischungen in Bezug auf ihre optischen Eigenschaften verhalten im Vergleiche mit den reinen Verbindungen, aus welchen sie hervorgegangen sind.

Die Dimorphie hat neuerdings Otto Lehmann zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht.

Die Chemie und besonders die organische kennt schon seit längerer Zeit Verbindungen, welche bei empirisch gleicher Zusammensetzung in ihren chemischen Eigenschaften von einander differiren. — Diese Verbindungen, welche zum Theil als aus absolut gleicher Anzahl Atome im chemischen Molekül bestehend, aber mit verschiedener gegenseitiger Anordnung gedacht werden, zum Theil sich von einander dadurch unterscheiden, dass das Molekül der einen Verbindung das Vielfache desjenigen der anderen darstellt, werden unter den Namen metamer resp. polymer aufgeführt, oder, im Allgemeinen, als isomer solche Verbindungen bezeichnet, welche, aus denselben Elementen bestehend, gleiche procentische Zusammensetzung besitzen.

Dass solche Verbindungen krystallographisch in keiner Beziehung zueinander zu stehen brauchen, ist vollkommen klar und auf diese Klasse von Verbindungen findet auch der Begriff: Dimorphie oder Polymorphie keine Anwendung.

Es sind dagegen diejenigen Körper als polymorph zu betrachten, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichem chemischen Verhalten, sich durch ihre Krystallform von einander unterscheiden.

Otto Lehmann, welcher eine Reihe solcher Körper untersucht hat, bezeichnet dieselben als physikalisch isomere, indem er gerade so, wie es in der Chemie geschieht, zwei Klassen unterscheidet: solche, deren physikalisches Molekül aus gleicher Anzahl, aber in verschiedener Anordnung befindlichen chemischen (Theil) - Moleküle besteht — es sind die physikalisch metameren Körper; und solche, deren physikalisches Molekül verschieden gross ist, d. h. aus verschiedener Anzahl chemischer Moleküle gebildet ist — und welchen er die Bezeichnung physikalisch polymer giebt.

Durch diese Untersuchung ist ermittelt worden, dass die eine oder die andere Krystallform, welche ein physikalisch polymerer Körper anzunehmen vermag, wesentlich von der Temperatur abhängt und dass eine bestimmte Modification nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen bestehen kann.

Während also die physikalisch polymeren Körper, welche, wie erwähnt, durch die relative Grösse ihres physikalischen Moleküls charakterisirt sind, im Stande sind, sich ineinander umzuwandeln, findet bei den metameren Körpern die Umwandlung blos in einer Richtung statt und keine Rückbildung: die weniger beständige, labilere Aggregation wandelt sich (und zwar kann es bei jeder Temperatur geschehen) in die stabilere um, und, wie theoretisch vorauszusehen war und

sich durch den Versuch bestätigt findet, liegt der Schmelzpunkt der labileren Modification immer tiefer, als derjenige der stabileren.

Schliesslich bleibt noch eine Klasse von Erscheinungen zu erwähnen, welche krystallographische Beziehungen nicht analog zusammengesetzter, sondern auf andere Weise verwandter Körper betreffen: ich meine die Morphotropie, welche P. Groth durch das Studium der sogen. Abkömmlinge, resp. Substitutionsproducte der organischen Chemie begründet hat. — Es ist klar, dass Verbindungen, welche sich voneinander dadurch unterscheiden, dass in der einen ein bestimmtes Atom resp. eine Atomgruppe durch ein anderes Radical ersetzt ist, bei sonst gleichbleibender Zusammensetzung nicht im Verhältniss der Isomorphie zueinander stehen können, wenn wir dieselbe, wie mehrfach betont worden ist, blos auf analog zusammengesetzte Körper beschränken wollen. Andererseits ist es aber von vornherein wahrscheinlich, dass Derivate derselben Grundverbindung bestimmte Beziehungen zueinander ausweisen müssen. Diese Beziehungen nun hat P. Groth an einer Reihe organischer Verbindungen, den Benzolderivaten, studirt und ist zu dem Schlusse gekommen, dass durch die Substitution bestimmte morphotropische Modificationen in der Krystallform der zu vergleichenden Körper hervorgerufen werden, welche sich in den relativen Aenderungen des Axenverhältnisses äussern und ihrem Werthe nach abhängig sind sowohl von der der Substitution unterworfenen Verbindung, wie auch vom substituirenden Radical, ferner vom Krystallsystem des ursprünglichen Körpers, und endlich von der relativen Stellung der neueintretenden Gruppe gegenüber den anderen Atomen des Moleküls.

Was die Wirkung der Verbindung selbst betrifft, in welcher die Substitution stattfindet, so ist die Aenderung, welche sie in ihrer Krystallform dadurch erleidet, eine um so geringere, je complicirter ihr Molekül. Es ist dies die Ursache, weshalb die organischen Verbindungen mit complicirter molekularer Zusammensetzung sich am besten zur Beobachtung der morphotropischen Wirkungen eignen. Die Aenderung, welche in ihnen durch die Substitution hervorgerufen wird, ist stark genug, um der Beobachtung nicht zu entgehen und nicht so stark, um jeden Zusammenhang zwischen der ursprünglichen und der resultirenden Krystallform scheinbar aufzuheben. Sollte man dagegen in verhältnissmässig weniger complicirten unorganischen Verbindungen die morphotropischen Beziehungen einzelner Elemente, z. B. der Metalle, miteinander vergleichen wollen, so würde man auf grosse Schwierigkeiten stossen, bedingt durch das relativ grosse Atomgewicht jedes einzelnen

componirenden Bestandtheils im Vergleiche zu dem Gewichte des ganzen Moleküls.

Wenn wir die absolute quantitative morphotropische Wirkung eines substituirenden Radicals vorläufig noch nicht genau zu bestimmen vermögen, so hat uns die Untersuchung von P. Groth gezeigt, welche relative Aenderungen hervorgebracht werden durch die Substitution eines Wasserstoff-Atoms durch die Radicale: Hydroxyl, Chlor, Brom, Methyl, die Nitrogruppe u. s. w. Soweit diese Wirkungen, nach Groth's Entdeckung der Morphotropie, auch an anderen Verbindungen studirt worden sind, hat die Beobachtung in allen Fällen die Voraussetzungen bestätigt gefunden. — Erwähnenswerth ist es, dass auch hier jedesmal Isomorphie-Beziehungen zwischen denjenigen Verbindungen sich herausstellten, in welchen z. B. Cl, Br und J, oder zwei einander sehr ähnliche Metalle an dieselbe Stelle des Moleküls treten, was darauf hindeutet, dass die Isomorphie nicht von der empirisch analogen Zusammensetzung, sondern vielmehr von der analogen chemischen Constitution des Moleküls abhängt.

Ueberblicken wir die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie, so werden wir leicht bemerken, dass die Isomorphie, trotz der vielfachen Anwendung, welche dieselbe gefunden hat und immer noch findet, seit Mitscherlich keine wesentlichen Fortschritte gemacht hat.

Sollte die Forschung in dieser Richtung fortgesetzt werden, so wäre sie blos auf die Weise von Nutzen, wenn wir die physikalischen und geometrischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen von bekannter chemischer Zusammensetzung mit den entsprechenden Eigenschaften der reinen Verbindungen vergleichen wollten. Diese Richtung einzuschlagen, wäre schon dann von grossem Werthe, selbst wenn die zu verfolgende Aufgabe sich darauf beschränken sollte, uns eine Controlle zu verschaffen über das Wesen mancher Mineralien, welche als isomorphe Mischungen aufgefasst werden. Sie verspricht aber auch neues Licht zu werfen auf die Isodimorphie und die krystallographischen Beziehungen polymorpher Körper im Allgemeinen. Endlich dürfen wir vom Studium der morphotropischen Beziehungen ergiebige Folgen erwarten, welche mit der Zeit vielleicht im Stande sein werden, uns auch eine Aufklärung über die chemische Constitution der Mineralien zu verschaffen — eine Frage, welche mit Recht die Kräfte so vieler Mineralogen und Chemiker schon jetzt in Anspruch nimmt.

Aus allem Vorhergehenden ist wohl die Schlussfolgerung berechtigt, dass wir durch das Studium der künstlichen Verbindungen, deren Entstehungsbedingungen uns bekannt sind, am sichersten der Lösung der mannigfaltigen Aufgaben, welche uns auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie begegnen, näher zu kommen die Hoffnung haben dürfen, wenn auch diese Lösung, um in einer vielleicht noch entfernten Zukunft verwirklicht zu werden, die angestrengteste Thätigkeit mancher Forscher beanspruchen wird.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1877

Band/Volume: 29

Autor(en)/Author(s): Arzruni Andreas

Artikel/Article: Ueber die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie. 392-406