

UEBER DIE
KRYSTALLISATION, BEOBACHTUNGEN
UND FOLGERUNGEN

VON

DR. G. BRÜGELMANN
IN BONN.

Dritte Mittheilung.

(Mittheilung 1. Chem. Centralblatt 1882 Nr. 33, sowie Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 1833, und Mittheilung 2. Chem. Centralblatt 1883, Nr. 30, 31, 32.)

LEIPZIG.
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1884.

Dritte Mittheilung,

zugleich als Entgegnung auf die Artikel der Herren M. C. Marignac¹⁾,
O. Lehmann²⁾ und Hermann Kopp.³⁾

Wie in den beiden früheren Mittheilungen (Mitthlg. 1. Chem. Centralblatt 1882, No. 33, sowie Ber. d. Deutsch chem. Ges. 15, 1833, und Mitthlg. 2. Chem. Centralbl. 1883, No. 30, 31 und 32) gezeigt worden ist, gibt es zwei Krystall-Hauptarten, nämlich einfache Krystalle aus reinen Verbindungen und combinirte Krystalle aus verschiedenen Verbindungen. Letztere wurden weiter eingetheilt in Misch- und Schicht- (auch Combinationen beider)⁴⁾, sowie in chemisch-homogene

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

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

3) Hermann Kopp, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 17, 1105 ff.

4) Ueber diese mehrfach missverstandene Eintheilung und besonders über den Unterschied zwischen „combinirten“ und „gemischten“ Krystallen, vgl. Mitthlg. 2 (Chem. Centralbl. 1883), Abschnitt 8.

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

Da dieselben zudem in ganzen Serien, sowie oft in jedem Verhältniss gemischt zu erhalten sind, da sie für Lösungen und Sublimationen mitbeweisend sind, keine Analysen erfordern, sobald man nur bekannte Mengen anwendet, jedes Mischungsverhältniss zu jeder Zeit leicht wiederzuerhalten gestatten und endlich, vor Allem, die Unerlässlichkeit des gleichzeitigen Ueberganges direct vor Augen

führen, so wurden sie zunächst in den Kreis der Untersuchung gezogen.¹⁾

Die erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle. Sie zeigen eine grosse Reihe von homogenen krystalisirten Mischungen aus den verschiedenst-constituirten anorganischen und organischen, sowie auch aus anorganischen mit organischen Verbindungen, welche sich ausnahmslos physikalisch und insbesondere optisch einheitlich verhalten. Aus diesem Grunde ist bei der Untersuchung der, soweit eben angängig, gewählten Combinationen von regulären mit nicht-regulären Verbindungen die Antwort: reguläre oder nicht-reguläre Mischung, für den Hauptpunct vorliegender Angelegenheit entscheidend, aber auch schon specielle Gesichtspuncte zeigend, obwohl grössere Objecte zunächst nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der Mischung $8 \text{KCl} + 12 \text{BaCl}_2$ (regulär) sich bildeten. Wie vorauszusehen war, bestätigten dieselben genau das Resultat der Gesamtprüfung der Schmelze.

Die Versuche wurden sämmtlich in Platin-Schaalen oder Tiegel nach vorherigem innigen Zusammenreiben der Componenten ausgeführt; in ersteren, wenn die Schmelzung leichter, in letzteren, nöthigenfalls über dem Gebläse, wenn sie, wie bei $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$, schwieriger erfolgte. Da die erhaltenen Massen, nach dem Erkalten, häufig ohne Beschädigung des

1) Wenn früher (Chem. Centralbl. 1883, S. 473) hervorgehoben wurde, die Abscheidung aus wässerigen oder ähnlichen Flüssigkeiten eigene sich am Besten zur Prüfung des aufgestellten Gesetzes, so liegt darin mit dem eben Gesagten keineswegs ein Widerspruch; denn damals handelte es sich sowohl um die Betrachtung homogener wie inhomogener Krystalle, also um das Gesamtgebiet, jetzt nur um das Studium homogener Krystalle. Lösungen aber vermögen beide Krystall-Arten zu liefern, Schmelzen, wie oben gezeigt wurde, nur homogene Krystalle.

Tiegels kaum aus demselben zu entfernen sind, ist es zweckmässig, den noch flüssigen Inhalt in eine Platin-Schaale auszugießen; aus dieser löst er sich nach dem Erkalten leicht ab und die Krystallisation findet auch so in vollkommener Weise statt.

Unter allen Umständen muss übrigens eine vollkommen klare Schmelze entstehen¹⁾, und es muss ihre homogene Beschaffenheit nöthigenfalls durch Umschwenken erreicht werden. Auch bei einigen verhältnissmässig leicht zersetzbaren organischen Verbindungen, wie dem Jodoform, gelingt dies stets leicht. Die bei solchen Schmelzungen nicht immer ganz zu vermeidende Zersetzung ist übrigens im Vergleiche zur Gesamtmasse eine so minimale, dass das Resultat nicht dadurch beeinflusst wird; so ist die bei der Schmelzung von BaCl_2 entweichende Menge Chlor oder die bei derjenigen von CHJ_3 freiwerdende Menge Jod, im Vergleiche zu der unzerstet bleibenden Hauptmasse, geschehe die Schmelzung mit der reinen Verbindung oder einem Gemische derselben mit einer zweiten, eine verschwindende. Dasselbe gilt auch für alle übrigen Fälle, in denen Zersetzung oder Verflüchtigung zu Aenderungen oder Verlusten führen könnten; nur einige Vorsicht wirkt vollkommen vorbeugend.

Die Untersuchungen im polarisirten Lichte geschahen unter dem Mikroskope: Eine kleine Menge der Masse wurde auf dem Object-Träger genügend fein zerdrückt und alsdann mit dem Deckglase bedeckt bei Vergrösserungen von etwa 500—800 geprüft.

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

Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes fanden statt theils nach der Methode von Phipson (von mir neuerdings empfohlen in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 178—181), theils zur Controle im Pyknometer. Die betreffenden Zahlen beziehen sich auf Wasser = 1 bei 20° C.

Die bei sämmtlichen Bestimmungen benutzten Flüssigkeiten waren Toluol oder Xylol. Dieselben übten entweder gar keinen oder doch, namentlich bei der Schnelligkeit, mit der operirt wurde, keinen constatirbaren Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate; es wurde dies zumal für die organischen Stoffe durch besondere Versuche festgestellt.

Sämmtliche physikalischen Prüfungen wurden wiederholt und mit für jede einzelne Mischung besonders, also ebenfalls wiederholt, dargestellten Mischungen vorgenommen.

Die Tabellen enthalten demnach ein Facit aus gut, bei den Zahlen des specifischen Gewichtes noch in der zweiten Decimale, übereinstimmenden Werthen.

Zahlen-Ermittelungen konnten nur für das spec. Gew. vorgenommen werden; die übrigen physikalischen Constanten liessen sich nicht messen, sondern nur schätzen. Dabei ist aber zu bedenken, dass einerseits das spec. Gew. die zugänglichste aller physikalischen Constanten ist und somit nicht nur das umfassendste, sondern auch ein ausnehmend deutliches Bild der vorgegangenen Veränderungen liefert, und dass andererseits die Schätzung der übrigen physikalischen Constanten diese zur Behandlung der nachher beantworteten Specialfragen immer noch genau genug liefert.

Insbesondere ist bei den Mischungen aus regulären und nicht-regulären Körpern auch ohne Messung genau zu ersehen,

ob die Mischung regulär oder nicht-regulär ist, d. h. auf das polarisirte Licht wirkt oder nicht, ein Umstand, welcher bei der Zusammenstellung der Versuche mit zur besonderen Beachtung grade solcher Combinationen geführt hat.¹⁾

Ebenso genügt die Schätzung der Erniedrigung des Schmelzpunktes der Mischung im Vergleich zu demjenigen der schwerer schmelzbaren der Componenten vollkommen, wenn diese Erniedrigung nur sicher constatirbar ist. Immerhin wurde bei den Mischungen aus organischen, und organischen mit anorganischen Verbindungen wenigstens ermittelt, bei welcher Temperatur einige Cubikcentimeter der Mischung im Probirglase (bei eingetauchtem Thermometer) vollkommen geschmolzen waren. Trotzdem ein Fehler in der Messung so nur ein Plus hätte ergeben können, zeigte die gemessene Temperatur in allen Fällen eine wesentliche Erniedrigung gegen die Schmelztemperatur der einzelnen Componenten. Bei den anorganischen Mischungen war, mit Rücksicht auf die bis jetzt wenigstens bestehende Unmöglichkeit genauer Messungen in hohen Temperaturen, ohnehin die Schätzung als ausreichend anzuerkennen, und zwar um so mehr, als auch hier in den meisten Fällen eine ansehnliche Erniedrigung des Schmelzpunktes der Mischung, verglichen mit demjenigen der schwerer schmelzbaren der Componenten, eintrat.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes wurde zumal auch deshalb mit berücksichtigt, weil in ihr der unumstössliche Beweis dafür liegt, dass die Componenten wirklich gleichzeitig

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

und nicht nacheinander erstarrt sind, also einheitliche Mischkrystalle bilden. Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung, sobald es sich nicht um die Prüfung einzelner Objecte, sondern, wie hier, krystallisirter Schmelzmassen handelt.¹⁾ Mischungen aus regulären und nicht-regulären Verbindungen z. B. könnten ja, so unwahrscheinlich eine derartige Gestaltung der Verhältnisse auch ist, bei einheitlich regulärer Beschaffenheit und trotz von dem der Componenten abweichenden spec. Gew., so gedeutet werden, als wenn die Krystallisation nach einander und deshalb auch getrennt nebeneinander erfolgt, und als wenn die Aenderung der physikalischen Constanten nur durch den Uebergang der nicht regulären Verbindung nach der Schmelzung in den ebenfalls regulären Zustand erzeugt worden sei. Bei einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, also bei einheitlichem Schmelzpunkte dagegen, ist eine solche Annahme ausgeschlossen, weil die eine, schwerer schmelzbare Componente eben erst durch die andere leichter schmelzbare zur Verflüssigung gelangen kann; sie bleibt also nur so lange, d. h. bis zu dem Momente, flüssig, bis zu dem die leichter schmelzbare sich und sie im flüssigen Zustande erhält; mit anderen Worten, die Componenten werden gleichzeitig fest: Einheitlichem Schmelzpunkt entspricht demnach einheitlicher Erstarrungspunct.

Die Combinationen wurden stets so gewählt, dass sie chemisch ganz verschieden constituirte Verbindungen repräsentiren, welche sich aber dennoch in keinem Falle chemisch beeinflussen können. Bei den anorganischen Mischungen wurde

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

dies ganz allgemein durch die Wahl von Verbindungen mit verschiedenen Basen bei gleicher Säure, oder verschiedenen Säuren bei gleicher Base erreicht. Bei den organischen, sowie organisch-anorganischen Mischungen mussten vorher besondere Versuche zur Orientirung angestellt werden.

Für das Verständniss der Tabelle ist nur Folgendes zu bemerken: Die zu einer Schmelzung benutzten Versuchsmengen, ausgedrückt durch die zur Linken befindlichen Zahlen betragen stets 20 g. Die beiden Enden der Zahlenreihe bedeuten die Componenten im reinen Zustande, die dazwischen liegenden Zahlen den allmählichen Uebergang von einer Componente zur anderen durch ein jedesmaliges Plus der Einen von zwei Einheiten oder ein entsprechendes Minus der Anderen. Die volle, aus neun Zwischengliedern bestehende Serie dieser Zahlen wurde indessen nur dann ermittelt, wenn die specifischen Gewichte oder die optischen Eigenschaften der Endglieder, also der reinen Componenten, weit genug auseinander lagen, um noch einigermaßen erhebliche Verschiedenheiten der einzelnen Abstufungen von vornherein in Aussicht zu stellen; in den anderen Fällen wurden nur die dem in der Mitte liegenden Zwischenglied 10 + 10 entsprechenden physikalischen Eigenschaften, als die Situation genügend charakterisirend, festgestellt.

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

Von den das Mischungs-Verhältniss bedeutenden Zahlen entspricht jedesmal die Reihe links auch der in der Aufschrift

links stehenden Substanz, die Reihe rechts auch der in der Aufschrift rechts stehenden Substanz.

Die die einzelnen Spalten der Tabelle kennzeichnenden Aufschriften sind Abkürzungen von M.-V. für Mischungsverhältniss, sp. G. gef. und ber. für specifisches Gewicht gefunden und berechnet, von Pol. für Polarisation und von Sch.-P. für Schmelzpunkt.

Bei den Combinationen $\text{KCl} + \text{KClO}_3$ konnte die, wegen der ausserordentlich verschiedenen optischen Eigenschaften der Componenten, beabsichtigte gänzliche Durchführung der Versuche nicht bewirkt werden, weil bei den aus der Tabelle ersichtlichen Punkten das KClO_3 sich schon zersetzt, bevor eine klare Schmelze resultirt.

Tabelle. 

1. $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$, Chlorkalium und Chlorblei.				2. $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2$, Kochsalz und Chlorblei.						
M.-V.	Sp. G. gef.	Sp. G. ber.	Pol.	Sch.-P.	Sp. G. gef.	Sp. G. ber.	Pol.	Sch.-P.		
	20	1,93	—	} Null	} Weit unter demj. des KCl	2,23	—	} Null	} Weit unter demj. des NaCl	
	18+	2	2,15			2,33	2,27			2,60
	16+	4	2,31			2,73	2,46			2,97
	14+	6	2,48			3,12	2,65			3,34
	12+	8	2,70			3,52	2,95			3,71
	10+	10	2,98			3,91	3,28			4,08
	8+	12	3,37			4,31	3,44			4,44
	6+	14	3,71			4,69	3,83			4,80
	4+	16	4,38			5,09	4,45			5,16
	2+	18	4,91			5,49	4,99			5,52
	20	5,88	—	Stark	5,88	—	Stark			

¹⁾ Die berechneten Zahlen für das specifische Gewicht sind in Folge einer Verwechslung von Volumen und Gewicht unrichtig. Berechnet man dieselben indessen genau (Vgl. Lehrb. d. phys. u. theor. Chem. von Buff, Kopp u. Zammerer, Aufl. 2, Abthlg. „Theoret. Chem.“ S. 195 u. 196), so sieht man, dass diese richtigen Werthe immer noch die aufgestellten Sätze voll bestätigen. Uebrigens geht schon daraus, dass die gefundenen Zahlen einer Reihe ganz unregelmässig zu- oder abnehmen, während die berechneten gradatim auf- oder absteigende Zahlen ergeben und ergeben müssen, auch ohne Vergleich der betreffenden nebeneinander stehenden Reihen hervor, dass gefundenes und berechnetes spec. Gew. von einander verschiedene Werthe sind.

3. $\text{KCl} + \text{BaCl}_2$,

Chlorkalium und Chlorbaryum.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

M.-V.	gef.	ber.		
20	1,93	—	Null	Weit unter demj. des BaCl_2
18+ 2	2,10	2,13		
16+ 4	2,18	2,33		
14+ 6	2,28	2,53		
12+ 8	2,46	2,73		
10+10	2,56	2,93		
8+12	2,87	3,12	Spur	
6+14	2,95	3,32		
4+16	3,22	3,52		
2+18	3,52	3,72		
20	3,92	—	Deutl.	

4. $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$,

Kochsalz und Chlorbaryum.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

	gef.	ber.		
	2,23	—	Null	Weit unter demj. des BaCl_2
	2,24	2,40		
	2,40	2,57		
	2,43	2,74		
	2,64	2,91		
	2,79	3,08		
	2,91	3,24	Spur	
	3,14	3,41		
	3,35	3,58		
	3,53	3,75		
	3,92	—	Deutl.	

5. $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$,

Chlorkalium u. schwefels. Kali.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

M.-V.	gef.	ber.		
20	1,93	—	Null	Weit unter demj. des K_2SO_4
18+ 2	—	—	—	
16+ 4	—	—	—	
14+ 6	—	—	—	
12+ 8	—	—	—	
10+10	2,23	2,29	Null	
8+12	—	—	—	
6+14	—	—	—	
4+16	—	—	—	
2+18	—	—	—	
20	2,65	—	Deutl.	

6. $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$,

Kochsalz u. schwefels. Natron.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

	gef.	ber.		
	2,23	—	Null	Weit unter demj. des Na_2SO_4
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	2,36	2,44	Null	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	2,65	—	Deutl.	

7. $\text{KCl} + \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$,

Chlork. u. pyrophosphors. Kali.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

M.-V.	gef.	ber.		
20	1,93	—	Null	Weit unter demj. des $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
18+ 2	2,00	1,97	Spur	
16+ 4	2,05	2,01		
14+ 6	2,05	2,05		
12+ 8	2,11	2,09		
10+10	2,18	2,13		
8+12	2,19	2,17		
6+14	2,22	2,21		
4+16	2,35	2,25		
2+18	2,31	2,29		
20	2,33	—	Deutl.	

8. $\text{NaCl} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,

Kochs. u. pyrophosphors. Natr.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

	gef.	ber.		
	2,23	—	Null	Weit unter demj. des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	2,32	2,33	Null	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	2,42	—	Schwach	

9. $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3$,

Chlorkalium u. kohle. Kali.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

M.-V.	gef.	ber.		
20	1,93	—	Null	Weit unter demj. des K_2CO_3
18+ 2	—	—	—	
16+ 4	—	—	—	
14+ 6	—	—	—	
12+ 8	—	—	—	
10+10	2,14	2,17	Spur	
8+12	—	—	—	
6+14	—	—	—	
4+16	—	—	—	
2+18	—	—	—	
20	2,41	—	Stark	

10. $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$,

Kochsalz u. kohle. Natron.

Sp. G. Sp. G. Pol. Sch.-P.

	gef.	ber.		
	2,23	—	Null	Weit unter demj. des Na_2CO_3
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	2,22	2,32	Schwach	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	2,40	—	Deutl.	

11. $\text{KCl} + \text{KNO}_3$,
Chlorkalium und Kali-Salpeter.

M.-V.	Sp. G.		Pol.	Sch.-P.	
	gef.	ber.			
20	1,93	—	Null		
18+ 2	—	—	—	} Unter demj. des KCl	
16+ 4	—	—	—		
14+ 6	—	—	—		
12+ 8	—	—	—		
10+10	2,05	2,02	Deutl.		
8+12	—	—	—		
6+14	—	—	—		
4+16	—	—	—		
2+18	—	—	—		
20	2,11	—	Deutl.		

12. $\text{KNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,
Kalialpeter u. salpeters. Baryt.

	Sp. G.		Pol.	Sch.-P.	
	gef.	ber.			
	2,11	—			
	2,18	2,22	} Deutl.	—	
	2,26	2,33			—
	2,39	2,44	} Schwach	—	
	2,44	2,55			—
	2,54	2,66			—
	2,65	2,77	} Spur	—	
	2,75	2,88			—
	2,81	2,99			—
	2,98	3,10		—	
	3,22	—	Null	—	

13. $\text{NaNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,
Natron-Salp. u. salpeters. Baryt.

M.-V.	Sp. G.		Pol.	Sch.-P.	
	gef.	ber.			
20	2,24	—			
18+ 2	2,28	2,34	} Deutl., doch allmählich schwächer in der Richtung	—	
16+ 4	2,39	2,44			—
14+ 6	2,44	2,54			—
12+ 8	2,50	2,64			—
10+10	2,57	2,73			—
8+12	2,69	2,82			—
6+14	2,77	2,92			—
4+16	2,98	3,02			—
2+18	3,03	3,12			—
20	3,22	—		Null	—

14. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$,
Kolens. Kali u. schwefels. Kali.

	Sp. G.		Pol.	Sch.-P.	
	gef.	ber.			
	2,41	—	Stark		
	—	—	—	} Weit unter demj. des K_2SO_4	
	—	—	—		
	—	—	—		
	—	—	—		
	2,48	2,53	Schwach		
	—	—	—		
	—	—	—		
	—	—	—		
	—	—	—		
	2,65	—	Deutl.		

15. $\text{KCl} + \text{KClO}_3$,
Chlorkalium u. chlorsaures Kali.

M.-V.	Sp. G.			Sch.-P.
	gef.	ber.	Pol.	
20	1,93	—	Null	
18+ 2	—	—	—	—
16+ 4	—	—	—	—
14+ 6	—	—	—	—
12+ 8	—	—	—	—
10+10	—	—	—	—
8+12	—	—	—	—
6+14	—	—	—	—
4+16	2,21	2,27	} stark	—
2+18	2,33	2,31		—
20	2,35	—	Sehrstark	—

16. $\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$,
Naphthal. u. Monobromkamph.

	Sp. G.		Pol.	Sch.-P.
	gef.	ber.		
	1,16	—	Deutl.	79°
	—	—	—	—
	—	—	—	—
	—	—	—	—
	1,26	1,32	} stark	} Bei 60° Alles geschmolzen
	—	—		
	—	—	—	—
	—	—	—	—
	1,48	—	Sehr stark	67°

17. $\text{C}_{14}\text{H}_{10} + \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$,
Anthracen und Salicin.

M.-V.	Sp. G.			Sch.-P.
	gef.	ber.	Pol.	
20	1,22	—	stark	213°
18+ 2	—	—	—	—
16+ 4	—	—	—	—
14+ 6	—	—	—	—
12+ 8	—	—	—	} Bei 195° Alles geschmolzen
10+10	1,34	1,31	stark	
8+12	—	—	—	—
6+14	—	—	—	—
4+16	—	—	—	—
2+18	—	—	—	—
20	1,40	—	stark	198°

18. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} + \text{CHJ}_3$,
 β -Naphthol und Jodoform.

	Sp. G.		Pol.	Sch.-P.
	gef.	ber.		
	1,23	—	} Deutlich	122°
	1,37	1,52		—
	1,44	1,81		—
	1,58	2,10		—
	1,73	2,39		} Bei 102° Alles geschmolzen
	1,82	2,66		
	2,15	2,95		—
	2,45	3,24		—
	2,89	3,52		—
	3,38	3,81		—
	4,09	—	119°	

19. $C_7H_6O_2 + CHJ_3$.

Benzoësäure und Jodoform.

		Sp. G.		Pol.	Sch.-P.
M.-V.	gef.	ber.			
20	1,23	—		120°	
18+ 2	1,37	1,52		—	
16+ 4	1,46	1,81		—	
14+ 6	1,64	2,10		—	
12+ 8	1,75	2,39		Deutlich	Bei 108° Alles ge- schmol- zen
10+10	1,97	2,66			
8+12	2,20	2,95			
6+14	2,52	3,24			
4+16	2,89	3,52			
2+18	3,32	3,81			
20	4,09	—		119°	

20. $C_{10}H_7OH + C_7H_6O_2$, β -Naphthol und Benzoësäure.

		Sp. G.		Pol.	Sch.-P.
		gef.	ber.		
		1,23	—	Deutl.	122°
		—	—	—	—
		—	—	—	—
		—	—	—	—
		1,23	1,23	Deutl.	Bei 110° Alles ge- schmol- zen
		—	—	—	
		—	—	—	
		—	—	—	
		—	—	—	
		—	—	—	
		1,23	—	Deutl.	120°

21. $C_2H_3NaO_2 + NaNO_3$,

Essigsaures Natron u. Natronsalpeter.

		Sp. G.	Sp. G.	Pol.	Sch.-P.
M.-V.	gef.	ber.			
20	1,53	—		stark	319°
18+ 2	—	—		—	—
16+ 4	—	—		—	—
14+ 6	—	—		—	—
12+ 8	—	—		—	—
10+10	1,75	1,89		Deutl.	Bei 100° Alles ge- schmolzen
8+12	—	—		—	
6+14	—	—		—	
4+16	—	—		—	
2+18	—	—		—	
20	2,25	—		Deutl.	

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

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

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

Die durch die Vereinigung der Componenten erzeugte physikalische Verbindung zeigt also eine ^{Abw. - Aenderungen} ~~Ausdehnung~~, die aber, wie die Zahl des spec. Gew., keineswegs mit der Aenderung des Mischungsverhältnisses parallel läuft, vielmehr scheinbar ganz unregelmässige, für aus ähnlichen Verbindungen mit ähnlichem spec. Gew., wie $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ und $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$, oder $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} + \text{CHJ}_3$ und $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CHJ}_3$ aber in sehr ähnlicher Weise verlaufende, allmähliche Uebergänge aufweist.

Regel 2. Die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften von Mischkrystallen stehen in keinem einfachen Verhältnisse zu deren Zusammensetzung; das spec. Gew. liegt

zwar nie ausserhalb desjenigen der Endglieder, für die übrigen physikalischen Constanten ist dies jedoch nicht immer der Fall.

Dies hat vor einigen Jahren bereits A. Fock gelegentlich seiner Arbeit, „Ueber die Aenderung der Brechungs-Exponenten isomorpher Mischungen mit deren chemischer Zusammensetzung“ (Inaug.-Diss. Strassburg 1880) für die Brechungsverhältnisse sogenannter gleich- oder ähnlich-constituierter Verbindungen nachgewiesen und mit den Worten wiedergegeben: „Es scheint demnach keine einfache Beziehung zwischen den Brechungs-Exponenten von isomorphen Mischungen und der chemischen Zusammensetzung derselben zu existiren.“ Weiter sagt Fock l. c.: „Von den krystallographischen Axen und den Winkeln isomorpher Mischungen wissen wir gleichfalls (vgl. Groth, Pogg. Ann. **133**, 193, Rammelsberg, Mineralchemie S. 209), dass sie sich keineswegs proportional mit der Beimischung ändern. In den meisten Fällen liegen sie zwar innerhalb der durch die Componenten gegebenen Grenzen; aber ein bestimmtes Gesetz hat sich bisher nicht finden lassen, die Aenderungen scheinen also auch hier nicht durch eine einfache Function ausgedrückt zu werden.“ Auf Grund dieser übereinstimmenden von Groth, von Rammelsberg, sowie von Fock für gleich- oder ähnlich-constituirte, von mir für ungleich-constituirte Verbindungen mitgetheilten Ergebnisse steht, was ich in meinen früheren Mittheilungen schon betont und näher ausgeführt habe (besonders in Mitthlg. 2, Chem. Centralbl. **1883**, S. 508 u. 509), nunmehr ausser Zweifel, dass die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften in keiner ohne weiteres zu Tage tretenden, directen Abhängigkeit von der Qualität des Stoffes stehen.

Regel 3. Der Schmelzpunkt von Gemischen liegt unter demjenigen der schwerer, oder bei mehr als zwei Componenten am schwersten schmelzbaren Componente, eine Erscheinung, welche schon früher an anorganischen und organischen Schmelzgemischen vielfach beobachtet worden ist. —

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

Ausser der Bestätigung des Grundgesetzes und der Ableitung der eben aufgestellten, dann nochmals in kurzer Zusammenfassung reproducirten drei Regeln liefert die Betrachtung

der Tabelle noch eine grössere Reihe neuer Beispiele von Poly- und Iso-Polymorphie.

Zuvörderst muss hierzu bemerkt werden, dass nach den in folgender Zusammenstellung angeführten Werthen sowohl, wie infolge der Untersuchungen Otto Schott's¹⁾, eine wasserfrei krystallisirende Verbindung nach der Schmelzung noch dieselbe Form besitzt wie vorher. Es ist also berechtigt anzunehmen, dass bei den erhaltenen Mischungen die Componenten in denjenigen Formen auf einander eingewirkt haben, welche sie auch im ungeschmolzenen, wasserfreien Zustande besitzen.

Nun traten bei besonders angestellten Versuchen folgende, schon in der Tabelle enthaltenen, für sich wasserfrei und in folgenden Formen krystallisirenden Verbindungen mit folgenden Zahlen für das spec. Gew. vor und nach der Schmelzung auf (siehe p. 21.), woraus sich weiter im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Tabelle und mit Rücksicht darauf, dass in einem Mischkrystall jede der Componenten in der Form des Mischkrystalles krystallisirt ist, die neuen Beispiele poly- und isopolymorpher Verbindungen von selbst ergeben, so dass man sie direct in der Tabelle ablesen kann.

Um indessen an einem Beispiele die entsprechende Schlussweise noch deutlicher zu zeigen, sei erwähnt, dass das reguläre KCl gemischte Krystalle bildet mit dem rhombischen PbCl_2 ; weiter krystallisirt, von den hier in allen Verhältnissen möglichen Mischungen, ein Theil regulär, ein anderer nicht-

1) Vgl. Otto Schott, „Beiträge zur Kenntniss der unorganischen Schmelzverbindungen“ (Braunschweig 1881 bei Friedr. Vieweg & Sohn), S. 119 (Rückblick, No. 7.)

regulär, nach dem eben Gesagten so gut wie sicher rhombisch, da eben reines geschmolzenes PbCl_2 gleichfalls rhombisch angenommen werden muss. Die keineswegs gleich-constituirten Verbindungen KCl und PbCl_2 sind also isodimorph, denn sie vermögen sowohl regulär, wie rhombisch aufzutreten.

Formel und Name	Form (nicht geschmolzen)	Sp. Gew. (nicht geschmolzen)	Sp. Gew. (geschmolzen)
KCl (Chlorkalium)	regulär	1,99	1,92
NaCl (Kochsalz)	regulär	2,17	2,23
Na_2SO_4 (Schwefelsaures Natron)	rhombisch	2,68	2,65
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Pyrophosphors. Natr.)	?	?	2,42
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Pyrophosphors. Kali)	?	?	2,33
KNO_3 (Kali-Salpeter) . . .	hexagonal	2,13	2,11
NaNO_3 (Natron-Salpeter . .	hexagonal	2,25	2,25
BaCl_2 (Chlorbaryum)	?	?	3,92
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Salpeters. Baryt) .	regulär	3,23	3,18
PbCl_2 (Chlorblei)	rhombisch	5,74	5,87
KClO_3 (Chlorsaures Kali) . .	monosymm.	2,33	2,30
K_2CO_3 (Kohlensaures Kali) .	?	2,27	2,33
Na_2CO_3 (Kohlensaures Natron)	?	?	2,24
K_2SO_4 (Schwefelsaures Kali) .	rhombisch	2,65	2,65
C_{10}H_8 (Naphtalin)	monosymm.	1,20	1,15
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$ (Monobromkamph.)	rhombisch	1,38	1,48
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ (β -Naphtol) . . .	?	1,25	1,26
CHJ_3 (Jodoform)	hexagonal	4,13	4,10
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (Anthracen)	monosymm.	1,19	1,22
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (Salicin)	rhombisch	1,43	1,39
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (Benzoësäure) . . .	monosymm.	1,30	1,23
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ (Essigsäures Natron)	?	?	1,53

Wenn man weiter bedenkt, dass das an sich reguläre KCl, wie sich aus der Tabelle ergibt, gemischte Krystalle bildet mit PbCl_2 (rhombisch), mit KNO_3 (hexagonal), mit KClO_3 (monosymmetrisch), mit K_2SO_4 (rhombisch), ferner mit BaCl_2 und $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und K_2CO_3 , deren Formen freilich im wasserfreien sowohl wie geschmolzenen Zustande unbekannt sind, so wird man, glaube ich, meinen in Mitthlg. 1 gethanen Ausspruch trotz der, wie sich alsbald ergeben wird, auf unzureichende Versuche und unhaltbare Schlüsse gestützten Bemängelung desselben durch Herrn H. Kopp als berechtigt anerkennen. Dieser Ausspruch aber lautet: „Da kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystall bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolirten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des gemischten Krystallisirens den neuen Gesichtspuncten entsprechend die grossartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergibt sich im Allgemeinen, dass die Elasticität einer Verbindung, in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel grösser ist als man bisher vermuthen konnte etc.“

Für das KCl resultiren aus den erhaltenen Resultaten mit Sicherheit schon vier Formen in vier Systemen, nämlich regulär, rhombisch, hexagonal und monosymmetrisch, vier Formen, welche die drei optischen Klassen repräsentiren; jedenfalls aber bildet das KCl weder eine Ausnahme, noch ist für die möglichen Formen, unter denen es zu existiren vermag, die Grenze schon erreicht.

Eben wurde erwähnt, BaCl_2 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und K_2CO_3 seien, für sich aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirt, ihrer Form nach noch unbekannt; so viel ist indessen sicher, dass sie

nicht regulär krystallisiren, da die Krystalle auf das polarisirte Licht deutlich und gleichmässig einwirken. Stellt man nun, wie geschehen, eine Mischung von



dar, so erhält man eine reguläre deutlich krystallisirte Masse, beiläufig vom spec. Gew. 2,08 (berechnetes spec. Gew. = 2,12); aus dieser complicirteren Mischung, welche ich im Hinblick auf die oft ebenfalls so complicirte Beschaffenheit der Mineralien noch anführe, ergeben sich wiederum nicht weniger als drei neue Beispiele von Iso-Dimorphie zwischen ganz ungleich-constituirten Verbindungen, insofern das KCl für sich regulär, die anderen drei Verbindungen für sich nicht-regulär sind, mit dem KCl aber reguläre Mischkrystalle bilden.

Die mitgetheilten Ergebnisse zeigen somit auf's Evidenteste, dass unter dem Einflusse der gleichzeitigen Krystallisation der Componenten das Auftreten von Mischkrystallen, also von physikalischen Verbindungen, d. h. Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen mit in eigenthümlicher Weise geändertem spec. Gewicht, Schmelzpunct, optischen und überhaupt physikalischen Eigenschaften, in einem Umfange besteht, welcher sich früher nicht im Entferntesten voraussehen liess.

Die vorausgesagte „grossartigste Mannigfaltigkeit“ ist also wirklich in den Verhältnissen begründet und muss auch in der Welt der Mineralien die einflussreichste, nun wohl nicht mehr wegzuleugnende Rolle spielen.

Was die Ausstellungen der Herren M. C. Marignac, O. Lehmann und Hermann Kopp¹⁾ betrifft, so werden die-

1) Die betreffenden Arbeiten genannter Herren finden sich eingangs bereits citirt.

selben durch das von mir in genügender Weise beigebrachte positive Material, welches sich dazu leicht weiter vermehren liesse, schon an sich hinfällig. Wenn ich dennoch auf jene Ausstellungen Einiges entgegenne, so geschieht es nur, um durch die nochmalige Besprechung der betreffenden wichtigen Punkte diese in ein wo möglich noch helleres Licht zu stellen als bisher.

Bereits eingangs wurde erwähnt, entscheidende Schmelzversuche seien allgemein, und daher auch für Lösungs- und Sublimations-Versuche beweisend, und sie sind es in der That, denn wenn zwei oder mehr Verbindungen im Schmelzflusse gemischt krystallisiren können, aus einer Lösung oder durch Sublimation aber nicht (Beispiel: Jodoform und Benzoësäure, welche in allen drei Aggregatzuständen zu existiren vermögen), so ist damit, da ihre chemische Natur dem gemischten Krystallisiren im Einen Falle, also überhaupt, kein Hinderniss in den Weg stellt, für die anderen Fälle mit erwiesen, dass es nur physikalische, und zwar die gefundenen physikalischen Bedingungen sein können, welche das Zusammentreten zu einheitlichen Krystallen reguliren; wenn also verschiedene Verbindungen unter den Einen Verhältnissen nicht gemischt krystallisiren, so folgt daraus nicht, dass sie überhaupt, und etwa auf Grund ihrer chemischen Constitution, nicht gemischt krystallisiren können.

Das Misslingen der Versuche der Herren Marignac und Kopp beweist somit durchaus nicht, dass chemisch-ungleichconstituirten Verbindungen die Fähigkeit des gemischten Krystallisirens überhaupt abgeht, sondern nur, dass unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, die betreffenden Verbindungen eben nicht gemischt krystallisirt sind. Hierzu kommt noch, dass Hr. Kopp mit viel zu kleinen Mengen

operirte¹⁾, um von vornherein auf ein gutes Resultat hoffen zu können, und dass ich bereits früher betont habe, sehr häufig werde schon durch kleine Temperatur-Schwankungen eine vollständige Trennung, d. i. eine nach einander erfolgende Abscheidung, sonst gemischt krystallisirender Körper bewirkt.

Ich halte daher meine früheren Angaben um so mehr aufrecht, als von den vier betreffenden Versuchen, welche für die Herren Marignac und Kopp sämmtlich negativ verliefen, für Hrn. Lehmann, und zwar bei mikro-krystallographischer Untersuchung, zwei, nämlich bei den Combinationen von Kupfervitriol und Kobaltchlorür, sowie von Nickelsulfat und Kobaltchlorür (vgl. Groth's Zeitschr. f. Kryst. VIII, S. 526 unten), zur Bestätigung meiner Resultate führten.

Hr. Marignac äussert auf S. 401 unten seiner Abhandlung, wenn meine Ideen richtig eien, werde in jeder, zwei Stoffe enthaltenden Flüssigkeit bei der Verdampfung schliesslich für dieselben ein Sättigungspunct eintreten, von dem an gemischte Krystallisation stattfinden müsse. Hierzu ist zu bemerken, dass ein solcher Sättigungspunct allerdings Mischkrystalle im Gefolge haben müsste, aber nur dann, wenn er von Dauer wäre, die obwaltende Temperatur also erhalten bliebe. Die Temperatur schwankt aber bei der Krystallisation unter gewöhnlichen Verhältnissen unausgesetzt mehr oder weniger, und der im einen Moment erreichte Sättigungszustand ist im nächsten bereits wieder gestört. Daraus folgt, dass sich in solchen Fällen keineswegs immer, wie Hr. Marignac meint, Mischkrystalle bilden werden, sondern nur dann, wenn

1) Vgl. über die vortheilhafte Verwendung möglichst grosser Flüssigkeitsmengen zu Krystallisations-Versuchen dieser Art A. Fock, Inaug.-Diss. Strassburg 1880, S. 3.

das Temperatur-Intervall, innerhalb dessen die betreffenden Körper überhaupt gemischt krystallisiren können, so gross ist, dass sie in Folge ihrer Löslichkeits-Verhältnisse sich nicht schon bei ganz kleinen Temperatur-Schwankungen vollkommen verdrängen. (Vgl. hierzu Mitthlg. 2. Chem. Centralbl. 1883, S. 478.) Dieselben Verbindungen können innerhalb gewisser, für jede Lösung fest bestimmter Temperatur-Grenzen, gemischt krystallisiren, ausserhalb dieser, bald näher, bald weiter von einander befindlichen Grenzen aber nicht, und man ist daher, wenn man bei Lösungen ohne Thermoregulator arbeitet, bezüglich des Resultates dem Zufalle überlassen. Es liegt ferner in der Natur der Sache, dass das gemischte Krystallisiren bei Lösungen (und Sublimationen) im Vergleiche zu demjenigen bei Schmelzen viel seltener gelingt, weil Schmelzen, wie eingangs schon betont wurde, wenn sie überhaupt zu Mischkrystallen führen, diese stets, und für genau dieselbe Temperatur (den einheitlichen, gemeinsamen Erstarrungspunct) auch in derselben Zusammensetzung liefern. Bei einer Lösung dagegen muss ein für bestimmte Temperatur geltender Sättigungspunct erst hergestellt und möglichst erhalten werden, und dies ist nur mit Thermoregulatoren erreichbar.

Wenn Hr. Kopp nun darauf aufmerksam macht, Hr. Lehmann habe nicht nöthig hervorzuheben, dass er schon vor mir die Krystallisation als eine physikalische Erscheinung aufgefasst habe¹⁾, da diese Auffassung „schon so

1) Uebrigens habe ich gar nicht gesagt, die Krystallisation sei eine physikalische Erscheinung, sondern nur: „Alles in Allem sind also physikalische Momente und nicht, wie man bisher annahm, die chemische Zusammensetzung das wesentlich Bedingende für die Art der Krystallisation.“ Ich habe also ausdrücklich nur von den Vorbedingungen, nicht aber vom Wesen der Krystallisation selbst gesprochen.

lange und schon so oft als mindestens wahrscheinlich“ betrachtet worden sei, so ist Hrn. Kopp gegenüber mit demselben Rechte zu bemerken, dass er nicht nöthig hat hervorzuheben, Thermoregulatoren gäben „keine absolut constante Temperatur für eine verdampfende Flüssigkeit in allen Theilen derselben“. Es versteht sich das ganz von selbst und es kann bei jenen Instrumenten immer nur auf eine möglichste Annäherung der Grenz-Temperaturen ankommen. Nach meinen früheren Erörterungen steigt aber mit der Annäherung dieser Grenzen die Aussicht auf das Gelingen der fraglichen Versuche. „Die Hoffnung, welche ich bezüglich der Darstellung chemisch-homogener Mischkrystalle auf Thermoregulatoren setze, dürfte demnach doch wenigstens keine ganz illusorische sein.“ Es ist besser, sich dem Ziele zu nähern, als dasselbe aus den Augen zu verlieren!

Hr. Kopp ist ferner der Ansicht, ich hätte „Dem, was etwa von anderen Substanzen einem Krystall eingemengt gewesen sein möge, nicht alle wünschenswerthe Beachtung zugewandt“. Optische Untersuchungen habe ich allerdings bis zu der nunmehr gelungenen Darstellung homogener Objecte verschoben, weil eine optische Untersuchung inhomogener Krystalle (und dies betone ich auch Hrn. Lehmann gegenüber), wie der in Mitthlg. 2 besprochenen, insofern keinen Sinn hat, als sie unmöglich einen Aufschluss über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und optischen Eigenschaften und überhaupt keine klaren Resultate liefern kann. Dies wurde aber bereits früher erwähnt (vgl. Mitthlg. 2. Chem. Centralbl. S. 477); hätte Hr. Kopp zudem den damals veröffentlichten Tabellen, und insbesondere derjenigen über die Mischkrystalle aus den fünf Natron-Salzen, eine eingehendere Betrachtung gewidmet,

so würde es ihm wohl nicht entgangen sein, dass, was ich noch dazu im Texte ausgesprochen habe, „wasserhaltige mit wasserfreien Verbindungen sich zu einheitlichen Krystallen vereinigen, und (was mit Hilfe einer kleinen Rechnung zu finden ist) der Wassergehalt der Mischkrystalle weder zu demjenigen der einzelnen Componenten, noch zur Summe derselben in einer erkennbaren Beziehung steht“. Beispiel: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq}$, enthaltend 39,38 % aq, und $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + 3\text{aq}$, enthaltend 51,92 % aq, sind zusammengetreten zu einer Mischung, bestehend aus 64,26 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 31,88 % $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ und nur 3,88 % aq. Von einer Mengung der beiden Salze im Sinne gewöhnlicher Einschlüsse kann also, trotz unterlassener optischer Untersuchung, keine Rede sein; es hat vielmehr eine, durch die bedeutende Herabminderung des Krystallwassergehaltes — so bedeutend, dass die für sich stark wasserhaltigen Salze fast wasserfrei zusammengetreten sind — zum Ausdruck kommende physikalische Bindung in Form eines Mischkrystalles stattgefunden. —

Hr. Lehmann sagt (Groth's Zeitschr. f. Kryst. VIII, S. 525 u. 529, sowie Chem. Centralbl. 1883, No. 45, S. 707) mit Bezugnahme auf meine Versuche, bei „rasch sinkender“ Temperatur könnten selbst nach meiner Meinung keine Mischkrystalle entstehen. Ich muss hierzu berichtend bemerken, dass, meinen Auslassungen in Mitthlg. 2. zufolge, bei raschem Sinken der Temperatur die Bildung von Mischkrystallen nur an Wahrscheinlichkeit verliert, nicht aber unbedingt ausgeschlossen ist. Uebrigens hat Hr. Lehmann selbst (vgl. z. B. Groth's Zeitschr. VIII, S. 526 (1) ja bei seinen von „raschem Temperatur-Abfall“ begleiteten mikrokrystallographischen Versuchen, trotz des „raschen Abfalles,“ wiederholt Mischkrystalle

erhalten und zudem sind „rasch“ oder „langsam“ doch auch nur relative Begriffe.

Weiter sagt Hr. Lehmann in seinen „Bemerkungen zu den vorstehenden drei Abhandlungen des Hrn. Dr. G. B.“ (vgl. Groth's Zeitschr. f. Kryst. VIII, S. 526 unten): „Die Krystalle beider Substanzen wuchsen aus erkaltender Lösung gleichzeitig dicht nebeneinander“. „Namentlich wurde constatirt, dass das Wachstum durchaus gleichzeitig stattfand.“ Ich bestreite die Möglichkeit, eine derartige Wahrnehmung durch directe Beobachtung machen zu können und wiederhole zur näheren Kennzeichnung meines Standpunctes gegenüber der fraglichen Erscheinung den folgenden, schon früher (in Mitthlg. 2. S. 473) ausgesprochenen Satz: „Das Vorhandensein verschiedener Krystallformen beweist demnach — — — durchaus nicht die gleichzeitige Entstehung; die Krystalle sind dann entweder in sehr kleinen, sich der directen Beobachtung entziehenden Zeiträumen nacheinander, oder, was wesentlich dasselbe, alternirend entstanden; eine gleichzeitige Abscheidung oder Erstarrung nebeneinander im getrennten Zustande ist den Löslichkeits-, Abscheidungs- und Erstarrungs-Verhältnissen zufolge unmöglich.“ Hr. Lehmann legt (vgl. dessen eingangs citirte Abhandlung) der Gleichzeitigkeit der Krystallisation schon eine gewisse Bedeutung bei, erkennt dieselbe aber keineswegs mit mir als allein ausschlaggebend für das gemischte Krystallisiren an, was übrigens schon aus seiner eben angeführten Aeusserung: „Die Krystalle beider Substanzen wuchsen aus erkaltender Lösung gleichzeitig dicht nebeneinander,“ aufs deutlichste hervorgeht.

Auch der Auffassung des Hrn. Lehmann, Lösung und Mischung seien dasselbe, Schmelzen seien also z. B. stets

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

Ich habe in Mitthlg. 2 mein Gesetz auch als a priori gültig hingestellt. Nach Hrn. Kopp's Meinung „dürfte bei dieser Speculation doch der Beweglichkeit der Moleküle ver-

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

flüssiger Körper allzuwenig Rechnung getragen sein“. Ich bemerke dem gegenüber, dass bei allen Massentheilen, also auch den Molekülen zu einer Fortbewegung Zeit erforderlich ist. Wenn also verschiedene Stoffe im Zustande der durch die Mischung (Schmelzung) oder Lösung (sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen) bedingten innigen gegenseitigen Durchdringung (also schon im Zustande physikalischer Bindung) gleichzeitig fest werden, so ist ihnen eben die zum Nebeneinander-Krystallisiren, also zu gesonderter Gruppierung, erforderliche Fortbewegung durch den in der Gleichzeitigkeit des Festwerdens bestehenden Mangel an Zeit genommen; sie müssen also, wenn Krystallisation stattfindet, in demselben Verhältniss der Durchdringung, wie während ihres flüssigen Zustandes, gemischt krystallisiren. Dass aber die verschiedenst-constituirten Körper gemischt krystallisiren können und sich nicht, nach der Ansicht des Hrn. Kopp, derart beeinflussen, dass sie amorph erstarren, das ist durch die oben angeführten zahlreichen Beispiele zur Genüge bewiesen.

Andererseits kann die Möglichkeit einer amorphen Erstarrung hier ebenso wenig in Abrede gestellt werden, wie, bei ebenfalls gleichzeitiger Abscheidung, diejenige des Auftretens der von Hrn. Lehmann betrachteten (vgl. dessen mikrokrystallographische Abhandlungen in Groth's Zeitschr. f. Kryst.), von den Mischkrystallen ihrer Natur nach abweichenden Molekül-Verbindungen. Solche Erscheinungen gehören aber gar nicht in das hier vorliegende Gebiet und sind daher am allerwenigsten geeignet, an den aufgestellten allgemeinen Gesichtspuncten etwas zu ändern.

Ich halte daher folgerecht die a priori'sche Gültigkeit meines Grundgesetzes und die daraus sich ohne weiteres er-

gebende allgemeinste Gültigkeit desselben vollkommen aufrecht. Auch ist die Bezeichnung des Gesetzes als Grund- oder Fundamental-Gesetz gerechtfertigt, einmal weil es eben a priori gültig ist, d. h. sich mit Hülfe der allgemeinen Denkgesetze ableiten lässt und das anderemal, weil es den Grund oder das Fundament für die Erscheinungen des gemischten Krystallisirens ohne Ausnahme bildet.

Auf die weiteren Auslassungen der Herren Marignac, Lehmann und Kopp näher einzugehen, ist um so weniger nöthig, als diese Auslassungen in meinen früheren Mittheilungen bereits eine vorgreifende Beantwortung erfahren haben, und zwar um so entschiedener, als nun auch homogene Mischkrystalle in grosser Zahl zu meinen Gunsten sprechen.

Zu der Bemerkung des Hrn. Hermann Kopp aber (vgl. Berl. Chem. Ges. 17, 1105), meine Sache enthalte „nur meiner Ansicht nach neue Folgerungen, weil doch Hauptsächliches derselben als ein Wiederaufblühen der Lehre R. Hermann's von der Heteromerie oder dem heteromeren Isomorphismus (Jahresber. f. Ch. 1847 u. 1848, S. 1149) anzusehen ist, für Anderes Andere die Priorität beanspruchen könnten“, habe ich noch Einiges zu sagen, und zwar zunächst, dass ich diese Aeusserung als, wie sich sogleich ergeben wird, mit den That-sachen in directem Widerspruche stehend, auf's Entschiedenste zurückweise.

Es ist mir niemals in den Sinn gekommen (und meine entsprechenden Citate und Aeusserungen in Mitthlg. 1 und 2 beweisen dies), den Nachweis von der Möglichkeit des gemischten Krystallisirens ungleich constituirter Verbindungen überhaupt, als mein Eigenthum auszugeben, und hierin wende ich mich auch an Hrn. Lehmann, der seine betref-

fenden Beobachtungen als von mir nicht genügend beachtet glaubt. Das, was ich aber als meine Entdeckung ausgegeben habe, und wofür ich die Priorität voll beanspruche, das ist die Thatsache, dass **das gemischte Krystalliren, auch für Verbindungen von der ungleichartigsten atomistischen Constitution und in veränderlichen Mengen, stattfindet nach Maassgabe gleichzeitigen Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand.**

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

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

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

Nach Hermann's Ansicht (vgl. Jahresber. f. Chem. 1847 u. 1848, S. 1149) können überhaupt „alle Körper von gleicher Krystallform — die Natur, Anzahl und Gruppierung

ihrer Atome mag noch so verschieden sein — nach Art isomorpher Körper zusammenkrystallisiren, wenn sie nur den erforderlichen Grad von Molekular-Anziehung haben“. Hermann zieht also in der Gleichheit der Krystallform der reinen Componenten die Grenzen, innerhalb deren das gemischte Krystallisiren möglich sein soll, und denkt keineswegs an die fundamentale Bedeutung der Gleichzeitigkeit des Ueberganges aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand. Während für mich hierin allein das Maassgebende besteht, die Form (und Zusammensetzung) aber gar nicht in Betracht kommt, verlegt Hermann grade umgekehrt den Ausgangs- und Schwer-Punct seiner Betrachtungen in die Gleichheit der Krystallform.

Der Ausspruch des Hrn. Kopp, „Hauptsächliches meiner Sache sei als ein Wiederaufblühen der Lehre R. Hermann's von der Heteromerie oder dem heteromeren Isomorphismus anzusehen“, ist also nichts weiter als eine leere, unbegründete Behauptung, hervorgegangen aus dem völligen Uebersehen des „Hauptsächlichen“.

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

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

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

1. von gleich-constituirten Körpern bei gleichzeitiger Krystallisation,
2. von gleich-constituirten Körpern bei ungleichzeitiger Krystallisation,
3. von ungleich-constituirten Körpern bei gleichzeitiger Krystallisation,
4. von ungleich-constituirten Körpern bei ungleichzeitiger Krystallisation.

Von diesen vier möglichen Fällen hat man aber bis zu meinen Veröffentlichungen nur 1 und 2 berücksichtigt¹⁾, ohne indessen an das Ausschlaggebende der Gleichzeitigkeit der Krystallisation zu denken, während die Fälle 3 und 4 von denen übrigens 4 — wie auch 2 — wegen Mangels gleichzeitiger Krystallisation von vornherein jede Versuchsperspective ausschliessen, unbeachtet blieben. Auf dem Bo-

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

den dieser einseitigen, weil die physikalischen Verhältnisse vernachlässigenden Betrachtungsweise, mussten nothwendig auch einseitige Schlüsse sich bilden, welche in der, auf eine ausschliesslich chemische, Auffassung gegründeten Lehre E. Mitscherlich's von der Isomorphie verkörpert sind. Erst durch die Prüfung der einzelnen Erscheinungen unter Beobachtung der Beiden erwähnten Möglichkeiten, Fälle 1 und 3, konnte auch der Einfluss der physikalischen Momente auf das gemischte Krystallisiren im rechten Lichte erscheinen, einem Lichte, welches die gemischten Krystalle aus chemisch gleich-constituirten Verbindungen nur als einen Specialfall der, durch das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation zusammengefassten Erscheinungen kennzeichnet. Die Beobachtungen Mitscherlich's und seiner Nachfolger waren richtig, die Folgerungen dagegen mussten falsch und einseitig ausfallen, weil man nur einseitig beobachtet und grade die wesentlichsten, nämlich die physikalischen Einflüsse, übersehen hatte. —

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

Die eine Richtung wird in der Aufgabe bestehen zu untersuchen, wie sich ein und derselbe Körper unter gleichen physikalischen, aber geänderten chemischen Bedingungen verhält; oder, wenn man ihm, specieller ausgedrückt, bestimmte Atome oder Atomgruppen von bestimmtem Werthe entzieht und dafür andere von ebenfalls bestimmten Werthe, ohne den Körper sonst zu ändern, wieder einfügt. Der

hierhergehörige Kreis von Erscheinungen, und überhaupt die ganze Betrachtungsweise, ist zuerst bekanntlich von P. Groth gekennzeichnet und in das Wort „Morphotropie“ zusammengefasst worden.¹⁾

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

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

1) Ueber die soeben durch C. Hintze vorgenommene vielversprechende Verallgemeinerung des Begriffes der Morphotropie vgl. Chem. Centralbl. 1884, 657 ff.

regelnden in Mitthlg. 1 und 2, sowie in Vorstehendem eingehend geschilderten Löslichkeits- und Erstarrungs-Verhältnisse.

Als das Wesentliche an den hier betrachteten Erscheinungen erweist sich also das Bestehen der physikalischen Bindung, während das Auftreten einer solchen Mischung in Krystallform erst in zweiter Linie in Betracht kommt. Hätte man diese Sachlage schon früher erkannt, so würde man, (zumal dessen eingedenk, dass bei amorphen Mischungen dem Glase¹⁾, oder amorphen Legirungen z. B., beziehungsweise verschieden constituirte Verbindungen oder verschiedenwerthige Atome zu einer physikalischen sich einheitlich verhaltenden aber doch keine chemische Verbindung darstellenden Masse zusammentreten können), von vornherein die HAUPTERSCHEINUNG, die eigentliche Ursache zur Bindung, in die rein mechanisch wirkenden Anziehungskräfte, nicht aber in die chemisch gleiche oder ähnliche Beschaffenheit und in das Auftreten der Verbindungen in Krystallform, verlegt haben und würde nicht durch die Verwechslung von Haupt- und Neben-Sache in die Irre gerathen sein. Krystallform und etwa vorhandene gleiche Constitution sind nicht die Ursache für das Entstehen einer physikalischen Bindung, sondern nur Begleiterscheinungen, welche naturgemäss in Folge ihres secundären Charakters nicht zur Aufstellung eines die Einzelheiten ausnahmslos beherrschenden Gesetzes führen konnten.

Grade so gut wie man auf Grund von Mitscherlich's

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

Lehre annahm, nur chemisch gleich-constituirte Verbindungen könnten gemischt krystallisiren, d. h. also eine physikalische Bindung eingehen, grade so gut hätte man annehmen können, auch der Glasfluss oder eine gewöhnliche Lösung oder Mischung, welche alle ebenfalls physikalische Bindungen sind, könnten nur aus chemisch gleich-constituirten Verbindungen hervorgehen. Hier indessen lehrte der Augenschein eben Das, was dort nur durch die Erkenntniss der chemisch-gleichen Constitution und der Krystallisation als Begleiterscheinungen, der physikalischen Bindung aber als Hapterscheinung und allgemeinste Ursache des Zusammentretens erreicht werden konnte.

Also auch von diesem Gesichtspuncte aus ist es ganz unmöglich, das gemischte Krystallisiren nur für chemisch gleich-constituirte Körper gelten zu lassen: Die bis auf das Molekül reichenden Zusammenlagerungen der Stoffe (seien dieselben krystallisirbar oder nicht) nach wechselnden Verhältnissen, vollziehen sich vielmehr ausschliesslich auf dem Boden der physikalischen Bindung und diese wird — was man bisher in willkürlicher Weise für den Special-Fall des gemischten Krystallisirens annahm — weder durch die chemische noch die krystallographische Beschaffenheit bedingt oder auch nur beeinflusst; zu der chemischen Beschaffenheit steht sie in gar keiner directen Beziehung, während das Auftreten in Krystallform, wie schon bemerkt, sich als eine nebenherlaufende Erscheinung erweist.

Das Zustandekommen der physikalischen Bindung ist auf Anziehungs-Kräfte als Ursache zurückzuführen, die Krystallisation dagegen nur eine aus orientirenden oder richtenden Kräften hervorgehende, das Zusammentreten zur physikalischen Bindung ebenso wenig regelnde, wie durch die Qualität des

Stoffes geregelt werdende Begleiterscheinung, welche also erst zum Ausdrucke kommen kann, wenn vorher die physikalische Bindung schon eingetreten ist.¹⁾

Kurz lässt sich die Entstehung physikalischer Bindungen in Anbetracht vorstehender Entwicklungen ganz allgemein mit folgenden Worten wiedergeben:

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

Auch dieser die Allgemeinheit umfassende Satz ist, soweit er die Gleichzeitigkeit der Abscheidung betrifft, wie das die betreffenden Sonder-Erscheinungen der Krystallisation umschliessende Grundgesetz von der gemischten Krystallisation, und aus denselben, in der zweiten und der vorliegenden Mittheilung

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

eingehend entwickelten Gründen a priori gültig und mag kurz als „Satz von der physikalischen Bindung“ bezeichnet werden.

Haben nun, so frage ich am Schlusse, was von einer Seite ausgesprochen wurde, für denjenigen, welcher die entwickelten Sätze und damit die Folgerung, jeder Körper könne in jeder Form krystallisiren (vgl. Mitthlg. 2, S. 480), als richtig anerkennt, dieselben nur den allerdings sehr problematischen Werth, alle weitere Forschung überflüssig zu machen und ist weiter wie Hr. Hermann Kopp mit Berzelius meint, „das weiteste Vorschreiten der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform zu völliger Unkenntniss führend?“, wenn man unter dem weitesten Vordringen der Erkenntniss, wieder den, nach Hrn. Kopp übrigens schon früher, von einem freilich ungenannt bleibenden Autor, ausgesprochenen Satz, von der Möglichkeit jedes Körpers in jeder Form zu existiren, versteht.

Nichts ist irriger als eine solche Auffassung; denn abgesehen davon, dass man, ohne auf etwa bestehende Vorurtheile achten zu dürfen, einfach die Sachen so zu nehmen hat wie sie sind, geht aus den mitgetheilten Ergebnissen erst mit Klarheit hervor, wie man in bestimmter durch einen festen Plan vorgezeichneter, von allgemeinen zu besonderen Gesichtspuncten absteigender Weise zu verfahren hat, um eine Abhängigkeit der Form vom Stoffe zu erkennen, während man früher eine solche als in directester Weise bestehend auf Grund ganz willkürlich, nach rein äusseren Verhältnissen zusammengestellter Thatsachen und auf dem Boden nicht einmal klar definirbarer Begriffe, ohne weiteres annahm.

Wenn auch jeder Körper in jeder Form krystallisiren

kann, so bleibt vor Allem noch die weitreichende Frage offen, unter welchen bestimmten, durch die hervorgehobenen physikalischen Momente genau abgegrenzten Verhältnissen diese verschiedenen Formen auftreten. Das Ziel, jeden Körper geradezu in jeder Form darzustellen, ist übrigens, wie ich schon früher bemerkte (Mittheilg. 2, S. 479 u. 480) nur theoretisch von Interesse, denn abgesehen davon, dass die Zahl aller Formen — sobald man darunter nicht etwa nur die sechs Systeme, sondern alle innerhalb derselben denkbaren Verschiedenheiten versteht — eine unendlich grosse ist, wird die Zahl der wirklich darstellbaren auch durch die hervorgehobenen, begrenzenden physikalischen Momente bald mehr, bald weniger verkleinert. Die Herstellung von Verbindungen in sämtlichen Systemen — man bedenke, dass ich das KCl, wie oben ausgeführt wurde, bereits in vier Systemen erhalten habe — ist dagegen aller Voraussicht nach auch praktisch durchführbar.

Nach meiner in dieser Mittheilung gegebenen nochmaligen Hervorhebung einiger Hauptpunkte meiner Sache, vor Allem aber durch die wiederholte Betonung, dass alle Einzelheiten sich mit Nothwendigkeit direct aus dem an die Spitze gestellten Principe von der Gleichzeitigkeit des Ueberganges ergeben, und dass umgekehrt die Einzelheiten die Gültigkeit dieses Principes nach allen Richtungen hin bestätigen, wird es hoffentlich erreicht werden, dass, was bisher fast in allen Besprechungen, bei dazu noch unterlassener Citirung des Grundgesetzes im Wortlaute, geschehen ist, die Hauptsache nicht als Nebensache und die Nebensache nicht als Hauptsache betrachtet wird.

Alle diejenigen, welche meinen Arbeiten Beachtung schen-

ken, ersuche ich daher im Interesse der Sache und in ihrem eigenen, zum Zweck der Orientirung sämtliche Specialfälle nur von dem Standpuncte des sie einheitlich beherrschenden „neuen Grundgesetzes von der gemischten Krystallisation“ aus zu betrachten, denn nur so ist es, und zwar sehr leicht möglich, sich eine richtige Vorstellung von meiner Auffassung zu bilden. Dieses Grundgesetz lautet aber in zweckmässigster Fassung: **Das gemischte Krystallisiren findet, selbst für die verschiedensten Verbindungen und in durch die Abscheidungs- und Erstarrungs-Verhältnisse geregelten wechselnden Mengen, statt nach Maassgabe gleichzeitiger Krystallisation der Componenten.**

Eine ausführliche Uebersicht über das ganze Gebiet auf der Grundlage dieses Gesetzes findet sich bereits in Mittheilung 2 (Chem. Centralblatt 1883, No. 30, 31, 32), auf die ich daher zum Zwecke der Orientirung noch besonders verweise.

Die Aufnahme der amorphen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, und der damit erlangte Ausblick auf die quantitative Seite der Entstehung der physikalischen Bindungen ihrem ganzen Umfange nach dagegen, hat erst in vorliegender dritter Mittheilung stattgefunden. Der Mittelpunkt dieses neuen weitestreichenden Gesichtskreises besteht in dem oben gegebenen „Satze von der physikalischen Bindung“, welcher also das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation als besonderen Fall mit einschliesst. Wie dieses eine Orientirung in dem Gebiete der Erscheinungen des gemischten Krystallisirens ermöglicht, so jener eine solche in dem Gesamtgebiete der, die Vorgänge der gemischten Krystallisation mit einschliessenden physikalischen Bindungen fester Stoffe.

Bonn, 10. September 1884, Laborat. d. Verf.