

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band VII. Jahrgang 1877.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1877.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 1. Dezember 1877.

Das Sterengesetz.

Von H. Schröder.

Correspondirendem Mitgliede.

1. Seit dem Jahre 1840 bin ich beharrlich bestrebt gewesen, die Regeln und Gesetze aufzufinden, welche der Volumconstitution fester Körper zu Grunde liegen.

Ein folgenreicher Fortschritt ist mir im Laufe der Jahre 1873 bis 1876 gelungen durch den Nachweis der Thatsache, dass die Componentenvolumen der Verbindungen in der Regel genau in einfachen Verhältnissen stehen. Ich legte diess nach und nach an einer so grossen Zahl von Verbindungen dar, dass die Verallgemeinerung des Satzes vollkommen berechtigt erscheint. Ich wies diess z. B. nach am Quarz, in welchem das Silicium sein ursprüngliches Volum hat, und der Sauerstoff genau das gleiche Volum wie das Silicium einnimmt; ebenso z. B. am Olivin, in welchem die Magnesia mit ihrem eigenen Volum als Periklas enthalten ist, und die Kieselsäure genau das gleiche Volum einnimmt, wie die beiden Atome Magnesia, mit welchen sie verbunden ist.

Wenn aber die Componentenvolumen der Verbindungen in einfachen Verhältnissen stehen, so folgt daraus der wichtige Satz:

In jeder Verbindung waltet oder herrscht ein bestimmtes Volummaass, dem sich alle Bestandtheile vollkommen unterordnen.

Für diesen von mir eingeführten Begriff des Volummaasses habe ich später das kürzere Wort „die Stere“ angenommen.

Der obige Satz lässt sich daher dahin aussprechen:

In jeder Verbindung waltet oder herrscht eine bestimmte Stere.

2. Da sich in isomorphen Körpern sehr häufig das gleiche Volummaass, d. i. die gleiche Stere unzweifelhaft herausstellte, z. B. im KCl und NaCl, im Magnesit und Calcit, im Kalium Sulfat, Selenat und Chromat u. s. w., so lag es nahe, das Volummaass oder die Stere als im Zusammenhange mit der Krystallform stehend anzunehmen.

Eine wiederholte Durcharbeitung aller näher untersuchten chemischen Gruppen von diesem Standpunkte aus stellte indessen nach und nach unzweifelhaft heraus, dass eine unmittelbare Abhängigkeit der Stere von der Krystallform nicht stattfindet; dass isomorphe Körper mit ungleichen Steren vorkommen, und ebenso gleiche Steren bei sehr verschiedenen Krystallformen auftreten. Es ergab sich vielmehr, dass das Volummaass oder die Stere einer Verbindung lediglich von einem ihrer Elemente bestimmt wird, welches seine eigene Stere auf die ganze Verbindung überträgt. Es stellte sich nach und nach heraus, dass isomorphe Körper nur deshalb so häufig gleiche Steren haben, weil den Elementen, welche in einer Reihe von Verbindungsgruppen in der Regel isomorph erscheinen, sehr häufig auch genau die nämliche Stere eigenthümlich ist. Ich habe diess erstmals angesprochen im N. Jahrbuch der Mineralogie für 1875 S. 481. So haben z. B. die rhombödrisch isomorphen Carbonate des Magnesiums, des Mangans und Calciums, d. i. der Magnesit, Rhodochrosit und Calcit

exact die nämliche Stere, weil dem Magnesium, Mangan und Calcium die gleiche Stere eigenthümlich ist.

Der erwähnte Satz lässt sich daher dahin präcisiren:

In jeder Verbindung waltet das Volummaass, d. i. die Stere eines ihrer Elemente, welches durch die bei der Krystallisation waltenden Kräfte alle übrigen Componenten und respective Elemente bestimmt, das gleiche Volummaass, die gleiche Stere anzunehmen.

Eines der Elemente assimilirt sich alle übrigen.

Ich nenne diesen Satz kurz „das Sterengesetz“.

3. Man erkennt die exacte Gleichheit des Volummaasses oder der Stere des Magnesiums, Calciums, Mangans, Zinks und Cadmiums z. B. daran, dass 2 Atome Magnesium genau den gleichen Raum erfüllen, wie 3 Atome Zink; zwei Atome Cadmium den gleichen Raum, wie ein Atom Calcium; ein Atom Manganoydul genau den gleichen Raum, wie ein Atom Magnesium; ein Atom Manganoyd oder Braunit genau den gleichen Raum, wie 3 Atome Magnesia als Periklas; drei Atome Kalkspath oder Calcit genau den gleichen Raum, wie 4 Atome Magnesitpath, und wie 10 Atome Magnesia als Periklas u. s. w.

Es liegt diesen Verbindungen offenbar eine gemeinsame Stere zu Grunde, eine gemeinschaftliche Volumeinheit, durch welche sie sich alle messen lassen, auf welche bezogen sich alle ihre Elemente als ganze Multipla derselben ausdrücken lassen. Im Besonderen habe ich nachgewiesen, und in den Berichten des D. chem. Ges. in 3 Abhandlungen dargelegt, dass die Silberstere = 5,14 ist, und dass die Mehrzahl aller Silberverbindungen sich in einfachster Weise als reines Multiplum dieser Stere erweist.

Die Steren aller Elemente, die ich bis jetzt habe feststellen können, liegen in den engen Grenzen von 5,0 bis 6,1.

So hat z. B. der Kohlenstoff die Stere 5,11 und prägt sie einer Reihe von organischen Verbindungen auf. Der Phosphor und das Arsen haben die Stere 5,30, und übertragen sie auf eine grössere Zahl ihrer Verbindungen; das Lithium und Natrium haben die Stere 5,90 und prägen sie vielen ihrer Verbindungen auf u. s. w.

Es ist überraschend, wie exact und wie einfach sich die beobachteten Volume gut bestimmter Verbindungen hiemit erklären lassen, und es ist meine volle Ueberzeugung, dass das Sterengesetz fortan nicht mehr aus der Wissenschaft verschwinden wird.

4. Hiemit ergibt sich nun auch ein Weg, die Volummolekel fester Körper anzufinden. Es müssen zu derselben so viele Atome eines Elementes oder einer Verbindung genommen werden, aber nicht mehr, als nöthig sind, damit sich das Volum jedes Elementes für sich oder in der Verbindung als ganzes Multiplum der waltenden Stere ausdrücken lässt. Mit anderen Worten: Die feste Molekel enthält von jedem Element nur ganze Volume oder Steren.

So ist z. B. die feste Molekel des Zinks und des Zinkoxyds = Zn_3 u. Zn_3O_3 , weil drei Atome Zink für sich und im Oxyd den Raum von fünf Volumeinheiten oder Steren einnehmen, und die 3 Atome O den Raum von 3 Steren.

Ich bezeichne die Anzahl der Atome jedes Elementes in einer Verbindung, wie üblich, mit einer ganzen Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes, und die Anzahl seiner Steren mit einer ganzen Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes. Die Stere selbst hebe ich dadurch hervor, dass ich sie über den Ziffern überstreiche, das beobachtete und das berechnete Volum dadurch, dass ich es unter den Ziffern unterstreiche. Ebenso

bezeichne ich in der Verbindung dasjenige Element, welches die Stere bestimmt, dadurch, dass ich es überstreiche.

Ich will diess durch ein Beispiel erläutern. Die Silberstere ist 5,14. Das metallische Silber ist

$$\overline{Ag}_1^3 = 2 \times \overline{5,14} = \underline{10,28}; \text{ beob. } v = \underline{10,28}$$

Das Chlorsilber ist:

$$\overline{Ag}_1^3 Cl_1^3 = 5 \times \overline{5,14} = \underline{25,70}; \text{ beob. } v = \underline{25,7}$$

Das Jodsilber ist:

$$\overline{Ag}_1^3 J_1^3 = 8 \times \overline{5,14} = \underline{41,12}; \text{ beob. } v = \underline{41,1}$$

Diese Formeln drücken also aus: Im Chlorsilber und Jodsilber ist es das Silber, welches sich das Volummaass oder die Stere der anderen Elemente assimilirt. Das Silber ist mit seinem metallischen Volum im Chlorid und Jodid enthalten; die Volume von Silber und Chlor im Chlorsilber verhalten sich genau wie 2:3; von Silber und Jod im Jodsilber genau wie 1:3. Das Jod im Jodsilber nimmt genau den doppelten Raum ein, als das Chlor im Chlorsilber. Die beobachteten Volume stimmen mit den berechneten exact überein.

5. Zunächst werde ich nun an ein paar einzelnen Verbindungsgruppen eingehend nachweisen, in wie überraschend einfacher Weise sich das Sterengesetz geltend macht.

Ich wähle dazu einige Verbindungen der Kieselsäure, der Thonerde und der Bittererde.

Einen ähnlichen Nachweis für zahlreiche andere chemische Gruppen behalte ich mir vor.

I. Das Sterengesetz nachgewiesen für die Gruppe:

Silicium, Quarz, Sillimanit, Disthen.

§ 1. Die Beobachtungen sind:

1. Silicium = Si; m = 28.

Metallglänzende Krystallblätter, härter als Glas, haben

$s = 2,490$ Wöhler; $v = 11,3$

$s = 2,493$ Harmening; $v = 11,2$

Das Silicium ist noch in einer anderen Modification beobachtet, worauf ich hier nicht eingehe.

2. Quarz und Bergkrystall = Si O_2 ; $m = 60$; hexagonal.

Die Dichtigkeit des Quarzes ist von Le Royer & Dumas, von H. St. Claire Deville, von Th. Scheerer, von F. Graf Schaffgotsch und von H. Rose auf 3 Ziffern übereinstimmend beobachtet zu

$s = 2,65$ und $v = 22,6$

Die Kieselsäure ist noch in anderen Zuständen beobachtet worden, auf welche ich jedoch an anderer Stelle zurückkommen muss.

3. Der Sillimanit = Al Si ; $m = 162,8$ ist mit dem Andalusit und Disthen isomer und heteromorph.

Fibrolith oder Faserkiesel und Buchholtzit sind nur Varietäten des Sillimanits, von wesentlich gleicher Zusammensetzung.

Sillimanit von Norwich; $s = 3,238$ Dana; $v = 50,3$

„ „ Yorktown; $s = 3,239$ Norton; $v = 50,3$

„ „ Norwich; $s = 3,232$ Brush; $v = 50,4$

Fibrolith $s = 3,24$ Bournon; $v = 50,3$

„ $s = 3,20$ Damour; $v = 50,9$

„ Von Carnati, Indien; $s = 3,210$ Chenevix; $v = 50,7$

„ „ Brioude, Haute Loire; $s = 3,209$ „ $v = 50,7$

„ „ Steinheil, Morbihan; $s = 3,193$ „ $v = 51,0$

Buchholtzit von Chester; $s = 3,239$ Erdmann; $v = 50,3$

4. Disthen oder Cyanit = Al Si ; $m = 162,8$.

Vom Gotthard, sehr rein $s = 3,6$ Marignac; $v = 45,2$

„ Greiner, Zillerthal $s = 3,678$ Jacobson; $v = 44,2$

$s = 3,661$ Erdmann; $v = 44,5$

Blättriger von Elfdahlen $s = 3,48$ Igelström; $v = 46,8$

§ 2. Da die Steren aller Elemente in den Grenzen 5—6,1 zu liegen scheinen, so ist die Stere des Siliciums am einfachsten als 5,65 angenommen, und die Vol. Mol. des Siliciums = $\text{Si}_1^3 = 2 \times \overline{5,65} = \underline{11,3}$

§ 3. Ich habe schon wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass dem Quarz genau das doppelte Volum des Siliciums zukomme; dass Sauerstoff und Silicium im Quarz gleichen Raum erfüllen, und dass das Silicium seine Stere auf den Quarz überträgt.

In der That, wenn man vom Quarzvolum das Volum des Siliciums abzieht, so bleibt für O, das Volum 11,3; für O also das Volum $\overline{5,65}$; ein Werth, welcher dem normalen Durchschnittsvolum des Sauerstoffs in den Oxyden, wie ich schon 1840 wahrgenommen habe, entspricht.

Hiemit ergibt sich aber als Volummolekel des Quarzes:

$$\text{V. M. Quarz} = \overline{\text{Si}_1^3 \text{O}_2^2} = 4 \times \overline{5,65} = \underline{22,6}.$$

§ 4. Theilt man das Volum des Sillimanits = $\overline{\text{Al Si}}$, welches zu 50,3 bis 50,9 beobachtet ist, und da der Sillimanit gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ bis 2% Eisenoxyd enthält, eher zu klein als zu gross beobachtet sein dürfte, theilt man dieses Volum mit der Siliciumstere, so findet man sofort, dass sie 9 mal darin enthalten ist.

Die einfachste Auffassung, welche zugleich durch die an den Componenten selbst beobachteten Volumconstitutionen nahe gelegt wird, ist

$$\text{V. M. Sillimanit} = \overline{\text{Al}_2 \text{O}_3, \overline{\text{Si}_1^3 \text{O}_2^2}} = 9 \times \overline{5,65} = \underline{50,85}$$

wie beob.

Hiernach wäre der Quarz als solcher im Sillimanit enthalten; die Thonerde aber mit der Volumconstitution des Korunds, jedoch mit der Siliciumstere; als dem Volummaass des Quarzes assimilirter Korund.

§ 5. Was den Disthen = AlSi betrifft, so fällt es sofort auf, und ich habe darauf schon 1873 (Jahrb. Min. S. 939) aufmerksam gemacht, das der Disthen oder Cyanit genau das doppelte Volum des Quarzes hat. Es kommt also dem Disthen wie dem Silimanit die Siliciumstere zu.

Als naheliegende und wahrscheinliche Auffassung er giebt sich hiernach

$$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Si}_2\text{O}_2 = 8 \times \overline{5,65} = \underline{45,20} \text{ wie beob.}$$

Auch im Cyanit wäre hiernach der Quarz als solcher enthalten, die Thonerde aber mit der Volumconstitution Al_2O_3 , mit welcher sie für sich noch nicht beobachtet ist.

Das Walten der Siliciumstere im Sillimanit und Disthen scheint mir nicht zweifelhaft, wenn auch die angenommene Volumconstitution der Componenten, obwohl sie die nächstliegende und einfachste ist, nur mit Reserve vorgelegt werden kann.

§ 6. Sillimanit und Disthen sind isomer mit dem Andalusit von gleicher Zusammensetzung. Wir werden sehen, dass im Andalusit die Aluminiumstere waltet, und dass der Kieselsäure darin das Volum des Korunds zukommt.

Es ist hiedurch erstmals ein gesetzmässiger Zusammenhang der Isomerie einer Verbindung mit ihrer Volumconstitution klar gelegt.

II. Das Sterengesetz nachgewiesen für die Gruppe:

Aluminium, Korund, Chrysoberyll, Diaspor, Andalusit.

§ 7. Die Beobachtungen sind:

1. Metallisches Aluminium = Al; m = 27,4.

Für kleine Mengen s = 2,67 bis 2,50 Wöhler; v = 10,28 bis 10,98.

Gehämmertes u. gewalztes s = 2,67 H.St. Cl. Deville; v = 10,28.

2. Korund, Rubin und Saphir = Al_2O_3 ; $m = 102,8$
rhomboëdr.

An natürl. Korundkrystallen fand Graf Schaffgotsch im
Mittel aus vielen Bestimmungen $s = 4,00$; $v = 25,7$

Farblose Krystalle $s = 4,022$ Ch. Deville; $v = 25,6$.

Nach dem Schmelzen und Erstarren $s = 3,992$ Ch. Deville
 $v = 25,8$

Korund, $s = 4,009$ Breithaupt; $v = 25,64$

Künstliche Krystalle $s = 3,928$ Ebelmen; $v = 26,17$.

Im Porcellanofen geglühte Thonerde $s = 3,999$ H. Rose; $v = 25,7$.

Das Volum des Korunds ist daher nach Schaffgotsch,
Deville und H. Rose übereinstimmend $v = 25,7$.

3 Der Chrysoberyll von der Krystallform des Diaspor's
ist nach den Analysen = Al_2Be , wofür, wenn $\text{Be} = 14$
ist, sich $m = 384,4$ ergibt.

Für Chrysoberyll v. Ural i. M. $s = 3,739$ v. Kokscharow; $v = 102,8$

Künstlich dargestellte Krystalle $s = 3,759$ Ebelmen; $v = 102,3$

4. Diaspor = $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$; $m = 120,8$.

Von ? $s = 3,43$ Berzelius; $v = 35,2$

„ Trumbull, Connecticut; $s = 3,29$ Shephard; $v = 36,8$

„ Bahia $s = 3,464$ Damour; $v = 34,9$

„ Katharinenburg i. M. $s = 3,33$ Hermann; $v = 36,3$

„ Kleinasien $s = 3,45$ Smith; $v = 35,0$

„ Schemnitz, Ungarn $s = 3,303$ Löwe; $v = 36,6$

I. M. $v = 35,8$ etwa.

Die Beobachtungen stimmen nicht scharf, weil der Di-
aspor nicht rein vorkömmt. Alle analysirten Sorten sind eisen-
haltig, wodurch s erhöht, v erniedrigt wird. Es kommen aber
auch Verunreinigungen vor, durch welche s erniedrigt wird.

5. Andalusit und Chiasolith kommt vor als AlSi ;
 $m = 162,8$; isomer mit Diathen und Sillimanit.

Für den Andalusit von Munzig im Triebischthal fand
Kersten die angegebene Zusammensetzung und

$s = 3,152$ Kersten; $v = 51,7$.

Dieselbe fand Damour für brasilianischen:

Von Brasilien $s=3,16$ Damour; $v=51,5$.

Der Andalusit enthält nach Bunsen (P. A. 47.186) in der Regel fremde Beimengungen, selbst wenn er schön krystallisirt ist. Durch seine Reinheit ausgezeichnet ist der Andalusit oder Chiastolith von Lancaster; seine Zusammensetzung ist nach Bunsen = Al_2Si_2 ; $m=1036,8$.

Chiastolith von Lancaster; $s=3,088$ Bunsen; $v=335,8$.

§ 8. Da das Aluminiummetall = 10,28 beob. ist, so ist die Aluminiumstere ohne Zweifel = $5,14$, wie die Silberstere, und

$$\text{Vol. Mol. Al}_2^{\text{f}} = 2 \times 5,14 = 10,28.$$

§ 9. Der Korund = Al_2O_3 hat das Volum 25,7; es ist diess genau = $5 \times 5,14$. Das Vol. des Korunds enthält sonach 5 Aluminiumstere. Das Aluminium überträgt seine Stere auf den Korund. Nimmt man für den Sauerstoff wieder sein normales Durchschnittsvolum, hier mit der Aluminiumstere = $5,14$, also für 3 O das Vol. $3 \times 5,14 = 15,42$, so ergibt sich für Al_2 der Rest 10,28. Es nehmen also 2 Atom Aluminium im Korund genau den nämlichen Raum ein, wie 1 Atom Aluminiummetall.

Schon 1840 habe ich richtig wahrgenommen, dass die Leichtmetalle sehr häufig mit ihrem halben Metallvolum in ihre Verbindungen eingehen.

Volumconstitution und Volummolekel ergibt sich hiernach für Korund = $\text{Al}_2^{\text{f}}\text{O}_3 = 5 \times 5,14 = 25,70$ wie beob.

§ 10. Der Chrysoberyll = Al_2Be hat das Vol = 102,8.

Auf den ersten Blick sieht man, dass diess das zehnfache Volum des Aluminiummetalls ist. Der Chrysoberyll enthält daher 20 Aluminiumstere.

Der Korund enthält 5 solche Steren; 3 Atome Korund geben 15 Steren; es bleiben daher für die Beryllerde

= Be_2O_3 ebenfalls 5 Steren, wie diess auch für die mit dem Korund isomorphe Beryllerde für sich beobachtet ist. Nur ist die Berylliumstere etwas kleiner, was ich hier nur erwähnen will.

In der That, zieht man vom Volum des Chrysoberylls 3 mal das Volum des Korunds ab, so bleibt für die Beryllerde ein Volum genau gleich dem des Korunds.

Im Chrysoberyll sind daher Korund und Beryllerde mit ihren ursprünglichen Volumen, aber die Beryllerde mit der Stere des Korunds enthalten.

Hiernach ist die Vol. Const. des Chrysoberylls gegeben durch die Formel $3\overline{\text{Al}}_2^2\text{O}_3 + \text{Be}_2^2\text{O}_3 = 20 \times \overline{5,14}$.

Aber die Molekel lässt sich halbiren, und schreiben:
Vol. Mol. Chrysoberyll = $\overline{\text{Al}}_3^1\text{Be}_1^1\text{O}_6 = 10 \times \overline{5,14} = \underline{51,4}$
wie beob.

§ 11. Für den Diaspor = $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ist i. M. beobachtet $v=35,8$ etwa.

Er enthält 7 Aluminiumstere, denn $7 \times \overline{5,14} = \underline{35,98}$ wie beob.

Das Wasser, welches er enthält, ist basisches Wasser welches erst in der Glühhitze entweicht. Dass die Thonerde darin als Korund enthalten sei, wird schon aus der Thatsache wahrscheinlich, dass der Chrysoberyll mit dem Diaspor von gleicher Krystallform ist, und dass der erstere, wie wir eben gesehen, die Thonerde als Korund enthält. Der Diaspor hat 7 Steren: der Korund hat 5 Steren; zieht man diese ab, so bleiben für das Hydratwasser 2 Steren = $2 \times \overline{5,14} = 10,28$; und seine Vol. Const. ist ohne Zweifel = H_2^1O_1 , So ergiebt es sich auch aus dem mit dem Diaspor isomorphen Manganit = $\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Hiermit ist Vol. Const. und Vol. Molekel für

$$\text{Diaspor} = \overline{\text{Al}}_2^3 \text{O}_3, \text{H}_2^1 \text{O}_1 = \overline{\text{Al}}_2^3 \text{H}_2^1 \text{O}_4 = 7 \times \overline{5,14} = \underline{35,98}$$

wie beob.

§ 12. Für den Andalusit und Chiastolith $= \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{Si} \text{O}_2$ ist das Volum $v=51,5$ bis $51,7$ beob. Es fällt sofort auf, und ich habe darauf schon 1873 (J. M. p. 938) aufmerksam gemacht, dass diess genau das doppelte Vol. des Korunds ist. Der Andalusit enthält die Thonerde als Korund, und die Kieselsäure mit der Stere und dem Volum des Korunds, wahrscheinlich als $\text{Si}_1^2 \text{O}_2^2$ oder als $\text{Si}_1^1 \text{O}_2^1$; was ich hier unentschieden lassen muss. Vol. Const. und Vol. Mol. sind für Andalusit

$$\overline{\text{Al}}_2^3 \text{O}_3, \text{Si}_1^2 \text{O}_2^2 \text{ od. } \overline{\text{Al}}_2^3 \text{O}_3, \text{Si}_1^1 \text{O}_2^1 = 10 \times \overline{5,14} = \underline{51,4} \text{ wie beob.}$$

Für den Chiastolith von Lancaster ergibt sich ebenso

$$6 \overline{\text{Al}}_2^3 \text{O}_3 + 7 \text{Si}_1^2 \text{O}_2^2 = 65 \times \overline{5,14} = \underline{334,10} \text{ wie beob.}$$

III. Das Sterengesetz nachgewiesen für die Gruppe:

Magnesium, Periklas, Spinell, Olivin, Diopsid, Humit, Kalkthonerde- und Magnesiathonerde-Granat.

§ 13. Die Beobachtungen sind:

1. Das Magnesium = Mg; $m=24$.

Galv. red. $s=1,743$ Bunsen; $v=13,85$.

Durch Na reducirtes $s=1,75$ H. St. Claire Deville u. Caron; $v=13,72$.

2. Periklas und geglühte Magnesia = MgO; $m=40$.
Regulär.

Im Porcellanofen geglühte Magnesia $s=3,644$ H. Rose; $v=10,98$

Künstlich in Krystallen erhaltene $s=3,606$ Ebelmen; $v=11,09$

Natürlicher Periklas $s=3,674$ Damour; $v=10,89$

„ „ $s=3,75$ Scacchi; $v=10,7$

Vom Monte Somma $s=3,642$ Cossa; $v=10,99$

Der natürliche Periklas enthält 4 bis 6% Eisenoxydul, wodurch sich seine Dichtigkeit etwas erhöht.

3. Spinell = MgO, Al_2O_3 ; $m=142,8$ Regulär.

Die beobachteten Dichtigkeiten des Spinells stimmen nicht scharf überein, da der gewöhnliche, der Zeylanit, statt der Magnesia einen Theil Eisenoxydul, der Chlorospinell (G. Rose) statt der Thonerde einen Theil Eisenoxyd enthält. Die meisten Spinelle enthalten auch ein oder mehr Procente Kieselsäure.

Von Slatoust $s=3,721$ v. Kokscharow; $v=38,4$
 Gewöhl. Spinell hat $s=3,77$ bis $3,80$ G. Rose;
 $v=37,9$ bis $37,6$ (P. A. 50. 652)

Chlorospinell vom Ural i. M. $S=3,593$ G. Rose; $v=39,7$

Im Mittel für beide Sorten nach G. Rose; $v=38,7$.

Für einen Spinell von Ramos in Mexico giebt Rammelsberg die Formel $3 \overset{..}{Mg} \overset{..}{Al} + Fe \overset{..}{Al}$. Hiefür ist $m=603,2$. Nach Burkart ist $s=38,65$; also $v=156,1$. Auf $R \overset{..}{Al}$ bezogen ergibt sich hieraus $v=39,0$.

4. Die reinste Varietät des Augits, der Diopsid, hat die Zusammensetzung $Mg \overset{..}{Si} + Ca \overset{..}{Si}$; $m=21,6$.

Aus Gulsjö, Wermland $s=3,249$ Rommelsberg; $v=66,5$;
 sehr rein.

Smaragdgrüner $s=3,28$ Damour; $v=65,9$

Von Ala, Piemont, nur stellenweise grün gefärbter, vollkommen klarer Diopsid gab $s=3,249$ Schröder; $v=66,5$

Vom Zillerthal, schwach grün; $s=3,289$ Schröder; $v=65,7$

Von Ottawa, Canada; $s=3,265$ Hunt; $v=66,2$

Von High Falls, Canada $s=3,274$ Hunt; $v=66,0$

5. Der Magnesia-Chrysolith oder Olivin = Mg_2O_3, SiO_2 ; $m=140$ ist meist eisenhaltig, wodurch sich seine Dichtigkeit etwas zu gross, sein Volum wohl etwas zu klein ergibt.

Die reinsten untersuchten Sorten haben ergeben:

- a. Weisser Olivin vom Monte Somma; $s=3,243$ Rammelsberg; $v=43,2$ (P. A. 109. 568) enthält 2,33% FeO
- b. Wasserheller Chrysolith aus der Eifel (1% FeO enthaltend)
 $s=3,227$ Tschermack; $v=43,4$
- c. Aus dem Serpentin von Snarum, Norwegen (P. A. 148. 330)
 $s=3,22$ Helland; $v=43,5$
- d. Von Webster, Nordcarolina, über 7% FeO enthaltend
 $s=3,252$ Genth; $v=43,3$
- e. Frischer Olivin aus dem Basalt von Unkel bei Oberwinter
 $s=3,19$ Jung; $v=43,9$
- f. Vom Hekla, $s=3,226$ Genth; $v=43,4$ (etwa 7% FeO enthaltend)
- g) Von Bolton, Massachusetts, sehr rein etwa 1,5% FeO enthaltend
 $s=3,21$ Brush; $v=43,6$.

Nimmt man Rücksicht auf den Eisengehalt nach den resp. Analysen und berechnet nach Abzug des bekannten Volum's des Eisenchrysoliths das sich für den reinen Magnesiachrysolith ergebende, so fällt dieses etwas grösser aus =43,8 etwa; so dass man in runder Zahl wohl 44,0 für den Olivin angenähert erwähnen darf.

6. Dem Humit kommt nach G. v. Rath die Formel zu



worin geringe, aber wechselnde Mengen von O durch Fluor, und etwas Magnesia durch Eisenoxydul vertreten sind. In den Vesuvischen Humiten fand G. v. Rath (P. A. 147. 258) etwa 40 Atome Silicat auf 1 Atom Fluorid; in den Schwedischen 20 Atome Silicat auf 1 Atom Fluorid. Auf das beobachtete Volum hat dieser geringe Fluorgehalt keinen mit Sicherheit messbaren Einfluss.

Der Humit kommt seiner Krystallform nach in 3erlei

Typen vor. Für den 3. Typus bemerkt G. v. Rath, dass sowohl Rammelsbergs als seine Analysen für denselben einen etwas grösseren Kieselgehalt ergeben haben; so dass hiedurch angedeutet sein könne, dass die Mischung nicht absolut identisch ist. Vom wechselnden Fluorgehalt hängt seinen Analysen zu Folge die Verschiedenheit der Typen nicht ab.

Für Typus I. ist beob.

$s=3,234$ Scacchi; $v=98,9$

$s=3,216$ Rammelsberg; $v=99,5$

$s=3,208$ G. v. Rath; $v=99,7$

Für Typus II. ist beob.:

Vom Vesuv: $s=3,177$ Scacchi; $v=100,7$

„ „ $s=3,190$ Rammelsberg; $v=100,3$

„ „ $s=3,125$ G. v. Rath; $v=102,4$

Von Schweden $s=3,057$ G. v. Rath; $v=104,7$

J. M. $v=102,0$ und ohne den Schwedischen $v=101,4$.

§ 14. Der Kalkthonerdegranat ist

$3 (\text{Ca O, Si O}_2) + \text{Al}_2 \text{O}_3$; $m=450,8$.

a. Er ist sehr rein von Hunt beobachtet. Der grünlich weisse Granatfels von Orford, Canada, enthält nur 1,6% $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ und $\text{Mn}_2 \text{O}_3$ und 0,49 Mg. O.

$s=3,52$ bis $3,53$ Hunt; $v=127,7$ bis $128,1$

b. Granat von Rancho De San Juan in Mexico ist ebenfalls nach Damour sehr reiner Kalkthonerdegranat, nur 1,36% $\text{Fe}_2 \text{O}_3$; 0,96% Mn O und 0,67% Mg O enthaltend.

$s=3,57$ Damour; $v=127,0$

7. Magnesiathonerdegranat = $3 (\text{Mg O, Si O}_2) + \text{Al}_2 \text{O}_3$; $m=402,8$.

Die Granate der Serpentine sind nach Delesse diese Verbindung.

$s=3,15$ Delesse; $v=127,9$.

Hieraus ergibt sich, dass Kalkthonerdegranat und Magnesiathonerdegranat, und folgwiese das Kalksilicat und das Magnesiasilicat im Granat isoster sind.

§ 15. Ich habe schon erwähnt, dass die Steren der Elemente zwischen den Zahlen 5,0 und 6,1 eingeschlossen scheinen, und dass namentlich die zahlreichen Verbindungen der Metalle der Magnesiumreihe vielfach, wenn nicht völlig doch nahe die gleiche Stere nachweisen $\overline{5,49}$ bis $\overline{5,52}$, in runder Zahl $\overline{5,5}$ etwa.

Wird diess auf das Magnesiummetall angewendet, welches = 13,7 bis 13,8 beobachtet ist, so ergibt sich sofort, dass 2 Atome desselben eine ganze Sterenzahl ausmachen, denn $2 \times \overline{13,7}$ bis $2 \times \overline{13,8} = 27,4$ bis $27,6 = 5 \times \overline{5,48}$ bis $5 \times \overline{5,52}$

Es ist daher die V. M. des Magnesiums

$$\overline{\text{Mg}}_2 = 5 \times \overline{5,5} = 27,5 = 2 \times \overline{13,75} \text{ wie beob.}$$

§ 16. Da der Sauerstoff in den Oxyden in der Regel das Volum 5 bis 6 einnimmt, so ergibt sich hiemit für den Periklas und die geglühte Magnesia die einfache V. M. $\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1 = 2 \times \overline{5,48}$ bis $2 \times \overline{5,52} = \overline{10,96}$ bis $\overline{11,04}$ wie beob.

§ 17. Zieht man von dem beob. Volum des Magnesiachrysoliths oder Olivins = 43,8 das beobachtete Volum des Periklases doppelt genommen ab, so bleibt für die Kieselsäure genau das gleiche Volum, welches die 2 Atome Periklas einnehmen.

$$\begin{aligned} \text{Olivin} &= 2 \text{ Mg O} + \text{Si O}_2 = 43,8 \\ \text{ab} &= 2 \text{ Mg O} = 21,9 = 2 \times \overline{10,96} \text{ wie beob.} \\ \text{gibt für Si O}_2, \text{ den Rest } &\underline{\underline{v}} = \underline{\underline{21,9}} \end{aligned}$$

Ich habe hieraus schon 1873 (Jahrb. d. M. 566) ganz richtig geschlossen, dass im Olivin die Magnesia und die Kieselsäure gleiche Volume einnehmen, und dass der Quarz [1877. 3. Math.-phys. Cl.]

im Olivin zwar als solcher, aber mit dem Volummaass des Periklases enthalten sei.

Für den Olivin ergibt sich hieraus die einfache Vol.-Mol.

$$\text{Mg}_2\text{O}_2; \text{Si}_1\text{O}_2 = 8 \times \overline{5,49} = \underline{43,92} \text{ wie beob.}$$

In runder Zahl mit der Stere $\overline{5,5}$ würde sich hieraus das Volum des Silicats Mg O, Si O₂ berechnen zu $3 \times \underline{11,0} = \underline{33,0}$.

§ 18. Für den Diopsid = Mg O, Si O₂ + Ca O, Si O₂, dessen Volum in runder Zahl = 66,0 beobachtet ist, legt sich nun fofort die Auffassung nahe, dass in demselben die beiden Verbindungen Mg O, Si O₂ und Ca O, Si O₂ gleiche Volume, und zwar das Volum 33,0 jede einnehmen, wie es sich aus dem Chrysolith ergeben hat; dass also im Diopsid der Kalk und die Magnesia, wie in so manchen anderen Fällen gleiche Volume einnehmen. Schon im Jahrb d. Min. 1873. S. 564 und 65 habe ich dargelegt, dass sich Augit und Hornblende durch die Vol. Const. der darin enthaltenen Kalkerde unterscheiden. Während die Hornblende den Kalk als solchen und das Kalksilikat als Wollastonit enthält, ist der Kalk im Augit mit der Vol. Const. des Periklases enthalten. Es stimmt diess auch mit dem krystallographischen und optischen Verhalten überein; denn für die Constitution der echten monoklinometrischen Pyroxene (Augite) ist nach Descloizeaux ein gewisser grösserer Kalkgehalt von 10 bis 14% nothwendig; wo er fehlt, ist die Krystallform niemals die des Augits.

Es ergibt sich hienach unmittelbar die Vol. Const. und Vol. Mol. des Diopsids als

$$\begin{aligned} \text{Mg}_1\text{O}_1, \text{Si}_1\text{O}_2 + \text{Ca}_1\text{O}_1, \text{Si}_1\text{O}_2 &= 12 \times \overline{5,49} \text{ bis } 12 \times \overline{5,50} \\ &= \underline{65,88} \text{ bis } \underline{66,0} \text{ wie beob.} \end{aligned}$$

§ 19. Die ganz entsprechende Vol. Const. ist zu

entnehmen für den 1. Typus des Humits = $Mg_5 O_5, Si_2 O_4$, dessen Vol. zu 99 in runder Zahl beobachtet ist.

Ist die Magnesia darin als Periklas mit dem Vol. 11,0 in runder Zahl, und die Kieselsäure als Quarz mit der Magnesiumstere und dem Vol. 22,0 enthalten, so ergibt sich unmittelbar für die 5 Atome Magnesia das Volum $5 \times 11 = 55$ und für die 2 Atome Quarz das Volum $2 \times 22 = 44$, zusammen 99 wie beob.

Die Vol. Mol. des 1. Typus Humit ist hiernach

$Mg_5^2 O_5^2, Si_2^4 O_4^4 = 18 \times \overline{5,49}$ bis $18 \times \overline{5,52} = \underline{98,82}$ bis 99,06
wie beob.

§ 20. Für den 2. Typus des Humits stimmen die beobachteten Volume noch nicht genügend überein, um einen sicheren Schluss zu gestatten. Das mittlere für den 2. Typus beobachtete Volum 102,0 und ohne den Schwedischen = 101,4 würde sich entsprechend ergeben, wenn im 2. Typus die Siliciumstere die bestimmende wäre; denn hiemit würde sich berechnen:

$Mg_5^2 O_5^2, Si_2^4 O_4^4 = 18 \times \overline{5,65} = \underline{101,70}$, wie i. M. beob.

Wenn nun auch diese Auffassung nur mit grosser Reserve vorgelegt werden kann, so ist sie doch ihrer Einfachheit wegen fernerer Beachtung werth.

§ 21. Auch für den Spinell und den Kalkthonerde- und Magnesiathonerde-Granat ergibt sich das beobachtete Volum, wenn im Spinell die Magnesia als Periklas, im Granat das Kalksilicat und Magnesiasilicat wie im Augit und Olivin, die Thonerde aber im Spinell und Granat als Korund, mit der Stere des Magnesiums und Calciums erkannt wird.

Vol. Mol. und Vol. Const. dieser Granate ergeben sich hiernach als

$$3 (\overline{\text{Ca}}_1 \text{O}_1, \text{Si}_1^2 \text{O}_2) + \text{Al}_2^3 \text{O}_3 = 23 \times (\overline{5,49} \text{ bis } \overline{5,52}) \\ = \underline{126,27} \text{ bis } \underline{126,46}$$

$$3 (\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1, \text{Si}_1^2 \text{O}_2) + \text{Al}_2^3 \text{O}_3 =$$

In Uebereinstimmung hiemit ist beobachtet $v = 127$.

Die Vol. Mol. des Spinells ergibt sich:

$$\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1, \text{Al}_2^3 \text{O}_3 = 7 \times (\overline{5,49} \text{ bis } \overline{5,52}) = \underline{38,43} \text{ bis } \underline{38,64}$$

wie beob.

§ 22. Ich stelle hier nochmals die Verbindungen des Magnesiums zusammen, welche die Magnesia und den Kalk mit der Vol. Const. des Periklases, die Kieselsäure mit der des Quarzes, die Thonerde als Korund, aber alle mit dem Volummaass oder der Stere der Magnesia enthalten.

Ihre Volummolekel haben sich ergeben:

1. Periklas = $\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1$

2. Spinell = $\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1, \text{Al}_2^3 \text{O}_3$

3. Olivin = $\overline{\text{Mg}}_2 \text{O}_2, \text{Si}_1^2 \text{O}_2$

4. Diopsid = $\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1, \text{Si}_1^2 \text{O}_2 + \overline{\text{Ca}}_1 \text{O}_1, \text{Si}_1^2 \text{O}_2$

5. Humit, 1. Typus, = $\overline{\text{Mg}}_2 \text{O}_2, \text{Si}_2^4 \text{O}_4$

6. Kalkthonerdegranat = $3 (\overline{\text{Ca}}_1 \text{O}_1, \text{Si}_1^2 \text{O}_2) + \text{Al}_2^3 \text{O}_3$

7. Magnesiathonerdegranat = $3 (\overline{\text{Mg}}_1 \text{O}_1, \text{Si}_1^2 \text{O}_2) + \text{Al}_2^3 \text{O}_3$

Diese sämmtlichen Volume lassen sich daher nach dem Sterengesetz in einfachster Weise und in genauer Uebereinstimmung mit der Beobachtung auf die für die Componenten selbst beobachteten Volume zurückführen.

Die Vol. Const. von 1—4 und 6 u. 7 hatte ich, wie erwähnt, schon 1873 und 1874 in der Hauptsache richtig aufgefasst; auch die Uebereinstimmung des Volummaasses schon theilweise wahrgenommen. Ich hatte damals jedoch die in einem der Elemente, hier im Magnesium und Cal-

cium liegende assimilirende Kraft als Ursache der gemeinsamen Stere noch nicht erkannt.

§ 23. Auch die Härte entspricht in dieser Gruppe der gegebenen Auffassung.

Diese ist für Periklas=6; für Quarz=7; für Korund=9.

Für Spinell = 8 liegt sie der Vol. Const. entsprechend zwischen Periklas und Korund.

Für Granat = 6,5 bis 7,5 liegt sie der Vol. Const. entsprechend zwischen Periklas, Quarz und Korund.

Für Olivin = 6,5 bis 7 liegt sie der Vol. Const. entsprechend zwischen Periklas und Quarz.

Für Humit = 6,5 liegt sie der Vol. Const. entsprechend zwischen Periklas und Quarz.

Schlussbemerkung.

1. Möge es mir gestattet sein, auch das weitere Ziel näher zu bezeichnen, nach welchem alle einfachen Volumbeziehungen convergiren, auf welches sie alle hindeuten.

Es ist das allgemeine Volumgesetz, nach welchem sich die Körper nur verbinden im Verhältniss vielfacher Werthe mit ganzen Zahlen von gleichen Volumen; oder kürzer ausgedrückt:

A. Die Körper verbinden sich nur nach ganzen Volumen, nach ganzen Steren; wie sie sich nur nach ganzen Atomen verbinden.

B. Die Volume verschiedener Körper stehen in einfachen Verhältnissen:

Von Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Von Flüssigkeiten bei gleicher Spannkraft ihrer Dämpfe.

Von festen Körpern bei gleicher Stere der assimilirenden Elemente.

2. Mit dem nunmehr viel leichter gemachten Fortschritt dieser Untersuchungen werden sich voraussichtlich bald noch weitere Beziehungen der Volumconstitution zur Krystallform und zu anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper herausstellen, bei deren Berücksichtigung sodann die Unbestimmtheit mehr und mehr schwindet, welche von vornherein diese Untersuchungen so überaus schwierig und undankbar hat erscheinen lassen, dass sie von den meisten Forschern hoffnungslos bei Seite gelegt wurden.

3. Man wird vielleicht Anfangs geneigt sein, nur einige Regelmässigkeiten in den Volumbeziehungen fester Körper, welche ich nachweise, anzuerkennen. Ich denke jedoch nach und nach so viele ebenso einfache und schöne Beziehungen, wie die hier mitgetheilten vorlegen zu können, dass schliesslich auch der allgemeine Sinn dieser Beziehungen völlig klar werden muss.

4. Möge indess das Volumgesetz und das Sterengesetz immerhin vorerst nur als eine theoretische Hypothese betrachtet werden. Da man sich von einer theoretischen Auffassung, von einer Hypothese, bei jeder methodischen Forschung muss leiten lassen, um angemessene und systematische Fragen an das Experiment, und durch dasselbe an die Natur zu stellen, so kann diese Hypothese in Ermangelung jeder anderen der Wissenschaft nur förderlich sein.

Karlsruhe den 22. November 1877.
