328

Ueber die

Molekularbeschaffenheit der Krystalle.

Festrede

gehalten in der

öffentlichen Sitzung der k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München

zur Feier des einhundert und neunundzwanzigsten Stiftungstages

am 28. März 1888

von

Dr. Paul Groth
o. Mitglied der mathematisch-physikalischen Classe.

München 1888
im Verlag der k. b. Akademie.

Ueber die

Molekularbeschaffenheit der Krystalle.

Festrede

gehalten in der

öffentlichen Sitzung der k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München

zur Feier des einhundert und neunundzwanzigsten Stiftungstages

am 28. März 1888

von

Dr. Paul Groth
o. Mitglied der mathematisch-physikalischen Classe.

München 1888
im Verlag der k. b. Akademie.

Als vor zehn Jahren Herr A. von Baeyer berufen war, zu der an der Vorfeier des Allerhöchsten Geburts- und Namensfestes weiland Seiner Majestät König Ludwig II. Theil nehmenden Versammlung zu sprechen, zeigte er, wie die speculativen Vorstellungen der Alten von dem Wesen der Materie durch die neueren Fortschritte der Chemie und Physik in klare und begründete Begriffe verwandelt worden sind, wie speciell von den gasförmigen Körpern wir jetzt wissen, dass dieselben aus isolirten, in enorm rascher Bewegung begriffenen, materiellen Partikeln, den sogenannten „chemischen Molekülen“ bestehen, deren Zahl und Grösse wir zu berechnen im Stande sind, und von denen jedes aus ein, zwei oder mehr Elementar-Atomen zusammengesetzt ist.

Es mag dem Vertreter einer der Chemie nächstverwandten Wissenschaft gestattet sein, an jene Rede anzuknüpfen und dabei ein bestimmtes Beispiel als Ausgangspunkt der Betrachtung zu wählen.

Der Schwefel gehört zu denjenigen Elementen, welche uns in allen drei Aggregatzuständen, dem festen, flüssigen und gasförmigen, bekannt sind. Bei einer Temperatur von 1000^0 C. besteht der gasförmige Schwefel aus Molekülen, gebildet von zwei mit einander verbundenen Schwefelatomen. Lassen wir dieses Gas unter 800^0 abkühlen, so beginnen, wie die Aenderung der Dichte desselben erkennen lässt, die darin enthaltenen Partikel sich miteinander zu grösseren Molekülen zu verbinden, und bei 500^0 besteht das Gas durchgängig aus Molekülen von dem dreifachen Gewichte, deren

jedes nunmehr von sechs Schwefelatomen gebildet wird. Eine Verbindung von Atomen ist im Allgemeinen von einer Entwickelung von Wärme einerseits und einem Verlust an lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung andererseits begleitet, daher die neuen, dreimal so schweren Moleküle sich mit geringerer Geschwindigkeit fortbewegen, als die früher vorhandenen leichteren. Sinkt nun die Temperatur noch weiter, so tritt bei 447^0 der Punkt ein, an welchem der Schwefel aufhört ein Gas zu sein und sich in einen tropfbar flüssigen Körper verwandelt. Da dies wieder unter Wärmeentwickelung geschieht und die Theilchen des Schwefels nunmehr so (verhältnissmässig) geringe geradlinige Geschwindigkeit besitzen, dass bereits die Molekularkräfte, welche jedem der verschiedenen Theilchen in Bezug auf die übrigen zukommen, eine merkliche Wirksamkeit auszuüben beginnen, so kann man die Annahme machen, dass hierbei wieder eine Verbindung der Schwefelatome zu noch grösseren Complexen, als im vorigen Falle, stattfindet, nur dass wir heutzutage noch nicht im Stande sind, wie dies bei der Umwandlung der zweiatomigen Gasmoleküle in sechsatomige der Fall war, anzugeben, aus wie viel Schwefelatomen alsdann die neuen Moleküle, welche wir „Flüssigkeitsmoleküle“ nennen wollen, bestehen. Wie bei der vorerwähnten Umwandlung das Verhalten des Gases beweist, dass dieselbe eine mit sinkender Temperatur allmählich fortschreitende ist, so sprechen die Eigenschaften eines Dampfes in Temperaturen, welche nur wenig über derjenigen der Verflüssigung liegen, dafür, dass in demselben bereits eine Anzahl von Gasmolekülen sich zu Flüssigkeitsmolekülen vereinigt haben, dass gleichsam eine Auflösung von Flüssigkeit in dem Gase vorliegt, bis endlich, wenn die Temperatur genügend gesunken ist, das gesammte Lösungsmittel umgewandelt und nunmehr nur noch Flüssigkeit vorhanden ist. Entziehen wir auch dieser noch fortgesetzt Wärme, bis die Temperatur derselben nur noch 120^0 beträgt, so erstarrt sie zu regelmässigen Gebilden, der Schwefel krystallisirt. Wie bei den vorher erwähnten Umwandlungen wird hierbei von Neuem Wärme frei, so dass es nahe liegt, anzunehmen,

es seien jetzt durch Verbindung noch zahlreicherer Schwefelatome Moleküle entstanden, welche zwar noch Bewegungen um gewisse Mittellagen ausführen, deren Grösse und Schwere jedoch die Ausübung so energischer anziehender Kräfte auf einander bedingen, dass ein starres Gebilde entsteht, dessen Theilchen nur durch Anwendung mechanischer Gewalt gegen einander zu verschieben oder von einander zu trennen sind. Diese Theilchen wollen wir „Krystallmoleküle“ nennen.

Die Schwefelkrystalle, welche man auf dem beschriebenen Wege erhält, sind bräunlich gelbe, durchsichtige Prismen des monosymmetrischen Systems. Betrachten wir dieselben unverwandt, während wir sie weiter abkühlen lassen, so beobachten wir, wenn die Temperatur auf ungefähr 95^0, also unter diejenige des siedenden Wassers gesunken ist, eine merkwürdige Veränderung: die vorher durchsichtigen Prismen werden plötzlich trübe, die bräunliche Farbe verwandelt sich dabei in die bekannte schwefelgelbe, und untersuchen wir jetzt die Krystalle — welche sich nun nicht weiter verändern, auch wenn wir sie auf Zimmertemperatur abkühlen lassen — näher, so finden wir, dass sie aus einem Aggregat kleiner rhombischer Pyramiden bestehen, welche alle den natürlichen Schwefelkrystallen zukommenden Eigenschaften besitzen. Der Schwefel vermag demnach unter verschiedenen Umständen in zweierlei Formen zu krystallisiren, er ist — wie man solche Körper zu nennen pflegt — „dimorph“. Der Umstand, dass auch bei der Umwandlung der monosymmetrischen Modification in die rhombische eine ganz bestimmte Wärmemenge frei wird, macht es wahrscheinlich, dass diese beiden Zustände des festen Schwefels sich ähnlich zu einander verhalten, wie die beiden Arten des gasförmigen, dass es also zweierlei Krystallmoleküle dieses Elementes giebt, welche aus einer verschieden grossen Zahl von Atomen zusammengesetzt sind, und zwar die des rhombischen Schwefels vermuthlich aus einer grösseren Anzahl, als die der monosymmetrischen, zuerst aus dem Schmelzfluss entstehenden Krystalle. Aber, wie bei den Flüssigkeitsmolekülen, wissen wir auch

hier nicht, wie gross die Zahl der mit einander verbundenen Atome ist, denn es ist bisher noch kein Weg erkannt worden, auf welchem man die Grösse der Moleküle fester Körper zu bestimmen im Stande wäre.

Müssen wir daher zur Zeit noch auf eine Kenntniss der absoluten Grösse der Krystallmoleküle verzichten, so scheint es doch in den Bereich der Möglichkeit gerückt, bei dimorphen Körpern wenigstens relative Werthe derselben zu erfahren, d. i. in dem vorliegenden Falle zu bestimmen, wie viel mal so gross das Molekül des rhombischen Schwefels im Vergleich mit dem des monosymmetrischen ist.

Wäre man z. B. im Stande, die Wärmemenge genau zu messen, welche nöthig ist, um aus gleichen Quantitäten der einen und der andern Art des Schwefels sehr verdünnte Lösungen, und zwar in beiden Fällen solche von genau gleicher Verdünnung, herzustellen, von welchen durch Untersuchung ihrer Leitungsfähigkeit für den galvanischen Strom nachgewiesen werden könnte, dass in ihnen die Dissociation der grösseren Schwefelmoleküle genau den gleichen Grad erreicht habe, so würde die Differenz der gefundenen Lösungswärmen einen Schluss auf die als Wärme aufzuwendende Arbeit gestatten, welche die Trennung der grösseren Atomcomplexe der einen Art im Verhältniss zu der Trennung der kleineren erfordert.

Ein weiterer Weg zur Bestimmung der relativen Molekulargrösse dimorpher Körper scheint sich zu eröffnen durch Berücksichtigung der Beziehungen, welche die quantitative chemische Zusammensetzung gewisser, im Mineralreich vorkommender Verbindungen erkennen lässt. So liegt den Mineralien der sogenannten Augitreihe, wie Herr G. Tschermak zuerst gezeigt hat, ein Silikat zu Grunde, welches auf eine gewisse Kieselsäuremenge genau 1 Atom Calcium und 1 Atom Magnesium enthält, in dessen Molekül sich daher wenigstens zwei bivalente Metallatome befinden müssen. Die mit den Augiten im Verhältniss der Dimorphie stehenden Mineralien der Hornblendegruppe enthalten ein Silikat von analoger Constitution, welches aber auf 1 Atom Calcium 3 Atome Magnesium enthält, in

dem wir also wenigstens vier zweiwerthige Metallatome annehmen müssen. Die auf den einfachsten Ausdruck gebrachte chemische Formel des zweiten Minerals enthält also die Bestandtheile in der doppelten Atomzahl im Verhältniss zu dem ersterwähnten Silikate. Die Grösse des Moleküls einer derartigen krystallisirten Substanz wurde in unseren bisherigen Betrachtungen als ein Multiplum jenes einfachsten Ausdruckes mit einer uns unbekannten Zahl n angesehen; da aber die beiden in Rede stehenden Mineralien in ihren krystallographischen Verhältnissen, d. h. im regelmässigen Aufbau ihrer Moleküle, bestimmte Analogien zeigen, so müssen wir es als höchst wahrscheinlich betrachten, dass eine solche Analogie auch in der Natur ihrer Moleküle vorhanden sei, d. h. dass jene unbekannte Zahl n für beide den gleichen Werth besitze; alsdann müssen aber auch die Krystallmoleküle der Hornblende genau die doppelte Zahl von Silicium- und Metall-Atomen enthalten, als diejenigen des Augites.

Der zuletzt gezogene Schluss findet eine Stütze in Betrachtungen, welche sich von selbst aufdrängen, wenn man die hier entwickelte Anschauungsweise über die Natur der Krystallmoleküle auf diejenigen Substanzen anwendet, welche zwar aus verschiedenen Elementen, aber in analoger Weise zusammengesetzt sind, und in Folge dessen, nach Mitscherlich's wichtiger Entdeckung, „isomorph“ sind, d. h. innerhalb gewisser Grenzen übereinstimmende Krystallform besitzen. Da die letztere Nichts Anderes ist, als der Ausdruck der Krystallstructur, d. i. der Art des regelmässigen Aufbaues des Krystalls aus seinen Molekülen, so ist es klar, dass isomorphe Körper übereinstimmende Krystallstructur besitzen müssen. Aber die Analogie der chemischen Constitution und die Uebereinstimmung der Krystallstructur sind noch nicht ausreichend für die Isomorphie zweier Körper, es muss nothwendig noch hinzutreten eine gleiche Grösse jener Zahl n, die uns angiebt, welches Multiplum das Krystallmolekül ist gegenüber dem einfachen chemischen Molekül, wie es die Formel der Substanz darstellt. Diese Nothwendigkeit ergiebt sich aus der Eigenschaft der isomorphen Körper, in wechseln-

den Verhältnissen sich zu homogenen Krystallen zu mischen, also der Fähigkeit der Krystallmoleküle des einen, an dem Aufbau eines Krystalls des andern gerade so theilzunehmen, wie dessen Krystallmoleküle. Gleichgewicht eines solchen Aufbaues ist aber offenbar nur dann möglich, wenn die Grösse der einzelnen Partikel, welche wir Krystallmoleküle nennen, im Wesentlichen gleich ist. Zweierlei Moleküle von sehr verschiedener Molekulargrösse können wohl, jede Art für sich, zu einem Aufbau von übereinstimmender Structur sich vereinigen, aber niemals können sie mit einander gemischt einen homogenen Krystall liefern. Hierin dürfte wohl die einfache Erklärung für die Thatsache liegen, dass gewisse nicht chemisch analoge Körper, welche sehr ähnliche Krystallstructur besitzen, wie Natronsalpeter und Kalkspath, zwar im Stande sind, der eine auf den Krystallen des andern als regelmässige Fortwachsung zu krystallisiren, niemals aber isomorphe Mischungen zu liefern [1]).

Dieselbe Bedingung gleicher Grösse der Krystallmoleküle, welche wir für die isomorphen Körper fordern müssen, ist wohl auch unerlässlich für die Möglichkeit naher krystallographischer, sogenannter „morphotropischer“ Beziehungen zwischen zwei Substanzen, von denen die eine durch Substitution sich von der andern ableitet. Die Untersuchung zahlreicher organischer Verbindungen hat gelehrt, dass der Eintritt gewisser Atome oder Atomgruppen für andere nur eine mässige, durch Vergleichung noch zu verfolgende Aenderung

1) Krystalle von Kalkspath wachsen also in Natronsalpeter-Lösung nicht fort, wie ein Alaunkrystall in der Lösung eines isomorphen Alauns, sondern es setzen sich auf ihm, wie auf einem beliebigen in der Lösung befindlichen fremden Körper, Krystalle von Natronsalpeter ab, nur mit dem Unterschiede, dass, wegen der Aehnlichkeit in der Orientirung der maximalen Anziehungskräfte der Krystallmoleküle beider Substanzen (welche offenbar auf einer gewissen Aehnlichkeit im atomistischen Aufbau dieser Moleküle beruht), zuerst einzelne Krystallmoleküle des salpetersauren Natriums unter dem Einflusse der oberflächlichen Moleküle des Kalkspathrhomboëders gezwungen werden, sich in paralleler Orientirung auszuscheiden; diese ziehen dann neue an, und so entsteht auf der Oberfläche des Kalkspaths eine Anzahl meist isolirter Rhomboëderchen von Natronsalpeter, welche sich sämmtlich zu dem Kalkspathkrystall in gesetzmässiger Orientirung befinden.

der Krystallform hervorbringt. Die Thatsache, dass in einzelnen Fällen die zu erwartenden Beziehungen nicht eintreten und Substanzen, welche chemisch sehr nahe Relationen zeigen, in Formen krystallisiren, welche keinerlei Aehnlichkeit erkennen lassen, ist dann leicht erklärlich durch die Annahme, dass die Gasmoleküle (welche die sogénannte chemische Formel angiebt) beider Substanzen zwar ähnliche sind, aber in dem einen und dem anderen Falle eine ganz verschiedene Zahl zum Krystallmoleküle zusammentritt, daher letzteres auch jedesmal ganz verschiedene Eigenschaften zeigen muss. Am ehesten ist ein solches Verhalten zu erwarten von Körpern, in deren chemischen Molekül doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome vorhanden sind, und denjenigen, welche aus ihnen durch Addition von Wasserstoff unter Lösung der doppelten Bindungen entstehen, wie wir solche in neuester Zeit namentlich durch die Untersuchungen des Herrn A. von Baeyer weit eingehender als früher kennen gelernt haben. Da die, jene grösseren Complexe, welche wir Krystallmoleküle nannten, zusammenhaltenden Kräfte gewiss ihrem Wesen nach nicht verschieden sind von denen, welche die Atome eines „chemischen Moleküls“ verbinden [1]), so muss es für den Aufbau

---

1) Dafür spricht der Umstand, dass ein solches Molekül einer gesättigten Verbindung sich noch in bestimmtem Verhältniss mit denen anderer, ebenfalls gesättigter Verbindungen zu sogenannten »Molekularverbindungen« zu vereinigen vermag. Die Anzahl der angelagerten Atomgruppen hängt von der Orientirung der Maximalanziehungen und diese von der chemischen Constitution des Körpers ab, an welchen sie sich anlagern, daher z. B. in sogenannten Krystallwasser-Verbindungen die Zahl der angelagerten Wassermoleküle in einer bestimmten und oft deutlich erkennbaren Beziehung zu der Constitution des Salzes steht, wie u. a. folgende Beispiele zeigen:

$$Cu Cl^2 \cdot \mathbf{2}\, K Cl \cdot \mathbf{2}\, H^2O$$
$$Jn Cl^3 \cdot \mathbf{3}\, K Cl \cdot \mathbf{1\frac{1}{2}}\, H^2O$$
$$Mg Si F^6 \cdot \mathbf{6}\, H^2O$$
$$C^6(COO)^6 Al^2 \cdot \mathbf{18}\, H^2O \text{ u. s. f.}$$

Es sind also hier gleichsam neue Valenzen in bestimmter Anzahl wirksam, und erklärt sich daraus, dass immer nur ein oder nur wenige Hydrate eines Salzes existiren.

Da nun dieselben Betrachtungen auch gelten, wenn wir uns das Molekül einer gesättigten Verbindung mit seinesgleichen zu einem »Krystallmolekül« zusammen-

eines Krystallmoleküls wesentlich bestimmend sein, ob im chemischen Molekül einfache oder doppelte Bindungen der Atome vorhanden sind, — und in der That zeigen Substanzen von der erwähnten gegenseitigen Beziehung, obgleich sie sich nur durch ein oder mehrere Atome des leichtesten Elementes Wasserstoff unterscheiden, obgleich sie also fast identische chemische Molekulargrösse und procentische Zusammensetzung besitzen, nicht nur sehr verschiedene chemische Eigenschaften, sondern auch Krystallformen, welche keinerlei Aehnlichkeit erkennen lassen. Es erhellt hieraus, dass man bei der Aufsuchung krystallographischer Beziehungen zwischen chemisch verwandten Körpern nicht, wie es bisher stets geschehen ist, die chemische Formel derselben, d. h. den Ausdruck des Gasmoleküls, welches bei vielen Substanzen wahrscheinlich gar nicht existenzfähig ist, vergleichen darf, sondern dass man noch einen andern Factor, die Grösse des Krystallmoleküls, in Rechnung ziehen muss — und vielleicht sind es gerade die krystallographischen Beziehungen, welche uns dermaleinst auf Wege zur Bestimmung dieser uns jetzt noch unbekannten Grösse führen werden.

Dass überhaupt die Moleküle der festen Körper Multipla der chemischen Moleküle sind, darauf hat man schon mehrfach geschlossen aus den Eigenschaften, welche die Auflösung von krystallisirbaren Stoffen in Flüssigkeiten zeigen, denn das physikalische Verhalten solcher ist der Art, dass man zu der Annahme geführt wird, es seien in den am meisten verdünnten Lösungen einer Substanz die kleinsten Theilchen derselben, die Gasmoleküle, und diese sogar zum Theil (bei unendlicher Verdünnung sämmtlich) in dissociirtem Zustande vorhanden, während sich bei weiterer Concentration der

---

tretend denken, so ist auch dieses nur in ganz bestimmten und beschränkten Verhältnissen möglich, welche von der Natur der Verbindung abhängen. Bei Elementen und sehr einfachen Verbindungen, z. B. Oxyden, ist indessen eine grössere Mannigfaltigkeit von Polymeren durch Bildung geschlossener Ketten, welche durch die gewöhnlichen chemischen Valenzen verbunden sind, möglich, und dies ist wohl unzweifelhaft die Ursache, dass die Erscheinung der Dimorphie so besonders häufig bei einfach zusammengesetzten Körpern beobachtet wird.

Lösung in derselben auch grössere Molekularcomplexe bilden, bis endlich, wenn die Sättigung eingetreten ist, die complicirtesten Gebilde, die Krystallmoleküle, als solche in einer gewissen Anzahl vorhanden sind und sich, wenn ihnen das Lösungsmittel, z. B. durch Verdunsten, entzogen wird, zu dem regelmässigen Bau des Krystalls aneinander lagern[1]).

Lassen wir die Sättigung einer Auflösung unter Vermeidung jeder Bewegung eintreten, so gelingt es, diesen Punkt zu überschreiten, ohne dass Krystallisation erfolgt; in einer derartigen „übersättigten" Flüssigkeit müssten nach unserer Annahme dann mehr Krystallmoleküle vorhanden sein, als es dem Sättigungspunkte entspricht; dieselben werden aber durch die dazwischen gelagerten Flüssigkeitsmoleküle verhindert, den starken anziehenden Kräften, welche sie in geringem Abstande auf einander ausüben, zu folgen. Dieser Zustand ist jedoch ein so labiler, dass die Berührung der Flüssigkeit mit einer Spur des gelösten (oder eines damit isomorphen) festen Körpers, ja oft die geringste Bewegung genügt, ihn aufzuheben und die momentane Ausscheidung der krystallisirten Substanz hervorzubringen. Gerade so können wir auch die Temperatur der Umwandlung einer Flüssigkeit in einen festen Körper in dem einen oder dem andern Sinne überschreiten, ohne dass die Umwandlung eintritt, aber auch hier ist alsdann der Zustand des Körpers ein labiler, eine Berührung oder Erschütterung genügt, die Umwandlung und dadurch den stabilen Zustand hervorzurufen.

Entsprechend der Analogie, welche, wie wir eingangs sahen, die beiden festen Modificationen des Schwefels mit den verschiedenen Aggregatzuständen desselben zeigen, ist auch bei diesem Körper ein

1) Diese Anschauung lässt es ohne Weiteres verständlich erscheinen, dass zur Bildung isomorpher Mischungen in gewissen Verhältnissen eine nicht zu grosse Verschiedenheit der Löslichkeit der beiden Componenten erforderlich ist. Wenn nämlich die für einen der beiden Körper gesättigte Lösung für den andern noch sehr verdünnt ist, so sind von letzterem noch keine Molekularcomplexe von der Grösse der Krystallmoleküle des andern vorhanden, welche sich mit jenen zusammen am Aufbau der sich ausscheidenden Krystalle betheiligen könnten.

Ueberschreiten der Umwandlungstemperatur in dem einen wie in dem andern Sinne möglich; wir können monosymmetrischen Schwefel leicht unter 95^0, ja bis zur gewöhnlichen Zimmertemperatur abkühlen, ohne dass Umwandlung eintritt, wenn wir nur vermeiden, ihn mit einer Spur rhombischen Schwefels in Berührung zu bringen; ebenso können wir unter den gleichen Vorsichtsmassregeln letzteren über 95^0 erhitzen, ja, ohne dass er das Stadium der monosymmetrischen Krystallform durchläuft, schmelzen — und da dies bereits bei 114^0 eintritt, während der monosymmetrische Schwefel erst bei 120^0 schmilzt, so gelingt es unschwer, den bei etwa 114^0 geschmolzenen Schwefel bei fortwährender Steigerung der Temperatur, z. B. bei 117^0, wieder erstarren zu lassen, indem man ein Körnchen umgewandelten (monosymmetrischen) Schwefel hineinwirft, worauf erst bei 120^0 zum zweiten Male Verflüssigung eintritt. Von den beiden Zuständen des festen Schwefels ist daher derjenige des rhombischen stabil bis zur normalen Umwandlungstemperatur (95^0), jenseits derselben labil, der monosymmetrische dagegen stabil von der genannten Temperatur ab bis zum Schmelzpunkt (120^0), unterhalb derselben labil, gerade so wie es z. B. Wasser unter dem Gefrierpunkte ist, welches sich bei der leisesten Erschütterung oder bei Berührung mit Eis momentan in letzteres verwandelt.

So haben uns denn unsere Betrachtungen zu der Annahme geführt, dass die beiden Modificationen, unter denen uns der Schwefel je nach den Umständen seiner Bildung erscheint, sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Krystallmoleküle in beiden Fällen ungleich grosse sind, und es darf als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass dieselbe Ursache auch bei andern Körpern vorliegt, welchen eine Dimorphie, d. h. das Auftreten in zweierlei physikalisch und geometrisch verschiedenartigen Krystallen, zukommt. Alsdann ist es leicht erklärlich, dass ein Körper unter gewissen Bedingungen noch grössere Moleküle, d. i. eine dritte Modification zu bilden im Stande ist u. s. f. — und in der That hat Herr O. Lehmann gezeigt, dass ein bekanntes Salz, das salpetersaure Ammonium, aus dem

Schmelzfluss bei 168° in regulären Krystallen erstarrt, dass diese bei 127° sich in Rhomboëder umwandeln, letztere bei 87° in rhombische Krystalle, während endlich bei 36° eine vierte, ebenfalls rhombisch krystallisirende Modification entsteht, von welcher ausgehend man durch Erhitzen die Substanz nach und nach alle vorgenannten Zustände wieder rückwärts bis zum Schmelzpunkte durchlaufen lassen kann. Zwei italienische Physiker, die Herren M. Bellati und R. Romanese, haben vor Kurzem die Wärmemengen, welche bei den Umwandlungen dieses Salzes frei, resp. gebunden werden, genauer bestimmt.

Versuchen wir nun, die Anschauungen, zu denen wir betreffs der Zusammengesetztheit der Moleküle fester Körper gelangt sind, zu verwerthen, um uns über den Aufbau eines Krystalles aus derartigen kleinsten Theilen eine Vorstellung zu verschaffen, so leuchtet zunächst ein, dass ein solches, aus zahlreichen Atomen bestehendes Molekül auf andere seiner Art, welche sich in genügender Nähe befinden, verhältnissmässig starke Anziehung ausüben muss, dass diese Anziehung aber nicht eine nach allen Richtungen genau gleiche sein kann, sondern je nach der Art seines Aufbaues aus Atomen, nach gewissen Richtungen stärker, nach anderen schwächer. Dasselbe muss daher auf ein in seine Wirkungssphäre gelangendes zweites, gleichartiges Molekül ein Drehungsmoment ausüben, bis eine bestimmte relative Stellung beider erreicht ist, in welcher Gleichgewicht herrscht; derselbe Vorgang erfolgt dann in Bezug auf ein drittes Molekül u. s. f. und so entsteht ein regelmässiger Bau, welchen wir als „Krystall" bezeichnen[1]).

---

1) Die Entstehung eines Krystalls ist demnach nur dann möglich, wenn den Molekülen eine gewisse, wenn auch noch so kleine Zeit zur Verfügung steht, um jene Drehungen in die Gleichgewichtslage auszuführen. Bei momentanem Uebergang in den festen Aggregatzustand würde sich der Körper aus völlig regellos gelagerten und orientirten Molekülen zusammensetzen, er wäre alsdann absolut amorph. Ist das Erstarren desselben nur ein sehr rasches, so tritt die Krystallbildung an sehr vielen Stellen gleichzeitig ein, und das entstehende Gebilde ist ein Aggregat regellos orientirter, sehr kleiner Partikel, deren jedes eine gewisse Anzahl

In der That zeigt nun jeder Krystall ohne Ausnahme mechanischen Kräften gegenüber ein Verhalten, welches beweist, dass die zwischen den Molekülen waltenden Kräfte mit der Richtung ihre Grösse ändern. Den Beweis hierfür haben die erst in neuester Zeit zahlreicher vorliegenden Untersuchungen über die Elasticität der krystallisirten Substanzen geliefert, und Herrn W. Voigt, welcher unter den Forschern auf diesem Gebiete in erster Linie zu nennen ist, verdanken wir seit Kurzem eine theoretische Studie über diesen Gegenstand, welche als ein wesentlicher Schritt in der Erkenntniss der Molekularbeschaffenheit der Krystalle bezeichnet werden muss. Die ältere Theorie der Elasticität setzte nämlich voraus, dass die Moleküle der festen Körper nach allen Richtungen hin mit gleicher Stärke wirken, und aus dieser Theorie ergab sich ein numerisches Verhältniss gewisser Grössen (die Poisson'sche Relation), welches durch die Beobachtung nicht bestätigt worden ist. Betrachtet man dagegen die Krystallmoleküle wie endliche starre Körper, welche durch Wechselwirkungen, bestehend aus Kräften und Drehungsmomenten, einander im Gleichgewichte halten, so folgt daraus, wie Herr Voigt gezeigt hat, eine Theorie der Elasticität, für welche jener Widerspruch mit der Erfahrung vollständig wegfällt. Wir dürfen also nicht mehr, wie es früher geschehen ist, bei den Betrachtungen über den regelmässigen Aufbau der Krystalle aus ihren Molekülen für die letzteren einfach deren Schwerpunkte einsetzen, die Krystallmoleküle als materielle „Punkte" ansehen, sondern wir müssen den starren Körper, welcher den Schwerpunkt umgiebt, berücksichtigen — ja wir sind durch die jetzt vorliegenden Untersuchungen über die Elasticität krystallinischer Medien sogar in den Stand gesetzt, über die Gestalt jenes Körpers, welchen wir ein Krystallmolekül nannten, uns eine Vorstellung zu verschaffen. Die elasti-

Krystallmoleküle in regelmässiger gegenseitiger Orientirung enthält, ein »krystallinisches Aggregat«. Die sogenannten amorphen Körper, wie z. B. Glas, sind wahrscheinlich solche Aggregate, welche sich nur je nach der Schnelligkeit ihres Erstarrens dem »absolut amorphen« Zustande mehr oder weniger nähern.

schen Eigenschaften des krystallisirten Steinsalzes sind nach Herrn Voigt derartige, dass seine Moleküle nach allen Richtungen fast genau gleiche Wirkungen ausüben, sich also nahezu wie eine aus homogener Substanz bestehende Kugel verhalten. Dies ist nun offenbar unmöglich, wenn das Molekül des Steinsalzes aus einem Natrium- und einem Chloratom bestände, es wird erst verständlich, wenn wir annehmen, dass das Krystallmolekül dieser Substanz eine grosse Zahl mit einander verbundener Atome jener beiden Elemente enthält, welche räumlich so angeordnet sind, dass ein nach aussen wie eine Kugel wirkendes Gebilde entsteht [1]). In anderen Fällen wird natürlich der Aufbau eines derartigen complicirten Moleküls aus Atomen so stattfinden können, dass seine Gestalt stark von der Kugel abweicht, d. h. dass seine Wirkungen nach verschiedenen Richtungen ausserordentlich verschieden sind, wie dies z. B. für die Moleküle des Bergkrystalls nach den Untersuchungen des Herrn Voigt der Fall sein muss.

Wenn wir also auch noch nicht die Zahl der Elementaratome, aus welchen ein Krystallmolekül aufgebaut ist, zu bestimmen vermögen, so sind wir doch im Stande, gewisse Eigenschaften dieses Aufbaues zu erkennen, und zwar aus den Wirkungen, welche gleichartige Krystallmoleküle auf einander ausüben. Diese Wirkungen sind es nun, welche die regelmässige Aneinanderlagerung derselben während der Bildung eines Krystalles, also den Aufbau des letzteren aus jenen, bedingen — und hierüber, d. i. über die räumliche Anordnung der Krystallmoleküle in einem krystallinischen Medium, sind wir im Stande, uns ganz bestimmte Vorstellungen zu verschaffen, und zwar auf Grund der empirisch festgestellten Thatsache, dass die

1) Diese Beschaffenheit wird offenbar am leichtesten durch den Aufbau aus Molekülen, welche aus gleichartigen Atomen bestehen, hervorgebracht werden können, wenigstens werden die Krystallmoleküle der Elemente am ehesten in verschiedenen Richtungen gleiches Verhalten zeigen müssen. In der That besitzen nun fast alle Elemente und zahlreiche einfache Oxyde, Sulfide u. s. w. entweder reguläre oder rhomboëdrische Krystallformen, d. h. solche, bei denen die Molekularkräfte in drei, einander unter gleichen Winkeln schneidenden Richtungen vollkommen gleich gross sind.

physikalischen Eigenschaften eines jeden krystallinischen Mediums in gleicher Richtung sich genau übereinstimmend ergeben, von welchem Punkte im Krystall wir auch ausgehen. Der französische Physiker A. Bravais zog hieraus den Schluss, dass die Schwerpunkte der Krystallmoleküle ein räumliches Netz mit parallelepipedischen Maschen, ein sogenanntes „Raumgitter“ bilden müssten; durch eine rein geometrische Untersuchung zeigte er zuerst, welche Arten von Raumgittern überhaupt möglich sind, und fand, dass die so erhaltenen Anordnungen alle diejenigen und keine anderen Symmetrieverhältnisse besitzen, wie wir sie auch thatsächlich an den Formen der Krystalle beobachten. Zu dem gleichen Resultate gelangte Herr L. Sohncke, von dem Grundsatze ausgehend, dass die Punktvertheilung in einem unbegrenzt gedachten Punkthaufen um jeden Massenpunkt dieselbe ist, wie um jeden anderen.

Diese Uebereinstimmung zwischen der (theoretisch aus einem nach Obigem unzweifelhaften Grundsatze abgeleiteten) Structur der Krystalle und ihrer äusseren Form, welche offenbar nur eine Folge jener sein kann, ist jedoch insofern keine vollständige, als die den Raumgittern zukommende Symmetrie nur die ganzflächigen, nicht die sogenannten hemiëdrischen Krystalle zeigen. Ferner ist die Bravais'sche Raumgitterstructur nur dann die einzig mögliche, wie Herr Sohncke gezeigt hat, wenn ausser der Gleichheit der Vertheilung der Moleküle um jedes derselben auch noch die zweite Voraussetzung gemacht wird, dass alle Moleküle einander parallel orientirt sind, was keineswegs selbstverständlich ist. Die Aufgabe der Theorie, die überhaupt möglichen regelmässigen Punktsysteme aufzusuchen, hat erst im Jahre 1879, unter Benutzung einer Methode von Herrn C. Jordan, Herr L. Sohncke vollständig gelöst und gezeigt, dass die Bravais'schen Raumgitter nur ganz specielle Fälle unter der Gesammtzahl der möglichen Punktsysteme, welche im Allgemeinen aus mehreren in einander gestellten Raumgittern zusammengesetzt sind, darstellen, und dass sich durch diese Verallgemeinerung nicht nur solche Systeme ergeben, welche die Symmetrieverhältnisse der holoëdrischen Krystalle

zeigen, sondern auch Anordnungen, welche fast allen in der Natur beobachteten Hemiëdriearten entsprechen. Wenn nun auch noch nicht nachgewiesen ist, dass alle diese Anordnungen mechanisch möglich sind, so ist doch nunmehr die Gesammtheit der geometrisch möglichen Anordnungen der Moleküle in den Krystallen festgestellt, und der Umstand, dass der Unterschied entgegengesetzter Richtungen in gewissen Krystallen, die sogenannte Hemimorphie, durch jene Anordnungen nur in einigen Fällen ihre Erklärung findet, und dass für die übrigen deren Ursache in die Moleküle selbst verlegt werden muss, beweist Nichts gegen die Richtigkeit der Theorie, denn Herr Riecke hat inzwischen nachgewiesen, dass die polar-electrischen Eigenschaften hemimorpher Substanzen auf einer elektrischen Polarität der einzelnen Krystallmoleküle derselben beruhen.

Dass ferner Anordnungen, welche nicht, wie es die Bravaissche Theorie verlangt, aus parallel gestellten Krystallmolekülen, sondern aus solchen verschiedener Stellung zusammengesetzt werden, mechanisch möglich sind, d. h. dass Krystallmoleküle verschiedener Orientirung ein im Gleichgewicht befindliches System bilden können, dies beweisen unwiderleglich die schönen Experimente der Herren E. von Reusch und H. Baumhauer am Kalkspath. Versuchen wir in einem homogenen Krystalle dieses Minerals (und ebenso verhalten sich auch andere Substanzen) eine Schicht gegen die benachbarte zu verschieben, wozu, da die Moleküle aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt werden müssen, eine gewisse mechanische Kraft erforderlich ist, so beobachten wir, dass nach einer bestimmten Verschiebung eine zweite Gleichgewichtslage erreicht wird, welche zur ersten in Bezug auf die Ebene der erwähnten Schicht genau umgekehrt liegt und dieselbe Stabilität besitzt. Durch geeignet gewähltes Verfahren vermögen wir einen beliebigen Theil eines vorher homogenen Krystalls in diese zweite Lagerung überzuführen, und untersuchen wir die physikalischen Eigenschaften dieses ungelagerten Theiles, so finden wir, dass er genau die gleichen besitzt, wie der andere Theil, aber in der gegen jene Ebene umgekehrten Orientirung. Mit der

Verschiebung der Moleküle muss daher eine entsprechende Drehung Hand in Hand gegangen sein, und das entstandene Gebilde stellt nun das dar, was man in der Krystallographie einen „Zwilling“ nennt, eine regelmässige Verwachsung zweier gleichartiger Krystalle in einer gegenseitigen Stellung, welche man erhält, wenn man den einen um einen aliquoten Theil einer ganzen Umdrehung um eine krystallographisch bestimmte Richtung gedreht denkt. Solche Zwillinge finden sich in der Natur ausserordentlich häufig [1]) und oft in vielfacher Wiederholung der beiden Stellungen, so dass manche scheinbar einfache Krystalle aus zahlreichen, abwechselnd verschieden orientirten Lamellen zusammengesetzt sich erweisen.

Da bei einem derartigen Gebilde die äussere Form anscheinend eine höhere Symmetrie besitzt, als sie den einzelnen, das Gebilde zusammensetzenden Lamellen zukommt, so führte diese Thatsache i. J. 1876 Hrn. E. Mallard dazu, dieselbe zur Erklärung von Erscheinungen anzuwenden, welche bis dahin als „anomale“ betrachtet wurden. Es gibt eine Reihe von Substanzen, deren Krystalle unzweifelhaft die Symmetrieverhältnisse des regulären, tetragonalen oder hexagonalen Systems zeigen, deren optische Eigenschaften aber mit dieser Form im Widerspruch stehen, und welche man daher optisch anomale Krystalle genannt hat. Man versuchte, und von Vielen geschieht dies noch heute, die Doppelbrechung eines äusserlich regulären, die

1) Wie deren Bildung gedacht werden muss, hat Herr O. Lehmann dadurch gezeigt, dass er die Abhängigkeit ihres Entstehens von der Zähigkeit der Lösung, in welcher die Krystallisation stattfindet, nachwies. Setzt man einer Auflösung von Chlorbaryum, welches Salz nur geringe Neigung zur Zwillingsbildung zeigt, ein Verdickungsmittel zu, so entstehen nur Zwillingskrystalle. Die nunmehr zähere Flüssigkeit setzt nämlich derjenigen Drehung der Krystallmoleküle, welche zur parallelen Aneinanderlagerung erforderlich ist, einen grösseren Widerstand entgegen; in Folge dessen nehmen diejenigen Moleküle, deren Orientirung in dem Augenblicke, in welchem sie in die Wirkungssphäre eines wachsenden Krystalls gelangen, der Zwillingsstellung näher liegt, als der parallelen, die erstere d. h. die gegen den geringsten Widerstand zu erreichende Gleichgewichtslage an und geben dadurch Veranlassung zu weiterer Anlagerung von Theilchen in derselben Stellung, also zur Bildung eines Zwillingskrystalls.

optische Zweiaxigkeit eines anscheinend tetragonalen oder hexagonalen Krystalls zu erklären durch Spannungen im Innern dieser Krystalle, weil amorphe Körper, wie z. B. Gelatine beim Eintrocknen, Contractionen erleiden und unter dem Einfluss der dadurch erzeugten Spannung in der That ähnliche optische Eigenschaften vorübergehend oder dauernd annehmen. Es scheint jedoch fraglich, ob die an amorphen Körpern gemachten Erfahrungen über die Wirkung mechanischer Kräfte ohne Weiteres auf krystallisirte Medien angewendet werden dürfen, da jene ohne Zweifel unregelmässige Aggregate, sei es der einzelnen Moleküle, sei es sehr kleiner krystallinischer Partikel, in beliebiger gegenseitiger Orientirung darstellen, und die Moleküle eines solchen Aggregates sich daher sämmtlich oder wenigstens zum Theil nicht in denjenigen Lagen zu einander befinden, welche dem stabilsten Gleichgewicht der zwischen ihnen wirkenden Kräfte entspricht.

Im Gegensatze zu jener Deutung zeigte nun Herr Mallard, dass die sogenannten optischen Anomalien sich vollständig erklären, wenn man annimmt, dass jene Krystalle keine einfachen, sondern zwillingsartig aufgebaut seien aus Partien von niederer Symmetrie, deren Krystallstructur jedoch dem des höher symmetrischen Systems, welchem der scheinbar einfache Krystall angehört, ausserordentlich nahe steht, so dass diesen Partien eine sogenannte „Grenzform“ zuzuschreiben ist. Denken wir uns z. B. eine Krystallstructur, bei welcher die Schwerpunkte der Moleküle den Ecken eines Prisma mit quadratischer Basis entsprechen, während die unter einander parallel orientirten Moleküle (Herr Mallard geht von der Bravais'schen Theorie aus) nach den beiden Diagonalen jenes Quadrates ungleich beschaffen sind — so wird ein derartiger Krystall eine Form besitzen, welcher gewisse Eigenschaften des tetragonalen Systems zukommen, während sein optisches Verhalten beispielsweise dasjenige rhombischer Krystalle sein muss. Derselbe ist demnach nur pseudoquadratisch, denn die eigentliche quadratische Symmetrie erfordert die absolute Gleichwerthigkeit jener beiden Diagonalen, nicht nur in Bezug auf den

Aufbau des Krystalls, sondern auch in Bezug auf die Beschaffenheit der einzelnen Moleküle. Denken wir uns nun eine derartige Krystallstructur um die Hauptaxe derselben um einen rechten Winkel gedreht — und vergleichen wir die so erhaltene Structur mit der unverändert gedachten, so leuchtet ein, dass die Anordnung der Schwerpunkte in beiden Systemen dieselbe ist, dass aber die Orientirung der einzelnen Moleküle eine verschiedene und zwar in dem einen System rechtwinkelig gekreuzt zu der im andern Systeme ist. Die gegenseitige Stellung zweier derartiger Krystallstructuren ist aber eine solche, wie wir sie den oben erwähnten regelmässigen Verwachsungen, den Zwillingen, zukommend erkannten, und wir haben gesehen, dass, wenn Moleküle in einer derartigen relativen Orientirung sich befinden, die zwischen ihnen wirkenden Kräfte einander ebenso das Gleichgewicht halten, als wenn die Moleküle in paralleler Orientirung wären. Beide Structurarten können also gleichzeitig neben einander existiren, und von der Vertheilung, in welcher dieses stattfindet, werden die geometrischen und physikalischen Eigenschaften des aus ihnen zusammengesetzten Gebildes abhängen. Lagern sich die den verschiedenartigen Stellungen (deren bei dem oben erwähnten Beispiele im allgemeinsten Falle vier möglich sind) entsprechenden Partien der Substanz neben einander, so entsteht ein scheinbar einfacher Krystall, dessen äussere Form vollkommen quadratische Symmetrieverhältnisse aufweist, welcher aber aus vier Sectoren von niederer Symmetrie zusammengesetzt ist; diese letzteren müssen daher optisch zweiaxig sein, und in je zwei benachbarten Quadranten muss eine andere Orientirung der optischen Eigenschaften herrschen, wie man es in der That bei zahlreichen, anscheinend tetragonal krystallisirenden Substanzen beobachtet.

Lagern sich bei der Bildung des Krystalls die verschiedenen Structurarten nach der Basis in Schichten über einander, so hängen die durch einen derartigen Krystall beobachteten optischen Erscheinungen von der Dicke ab, mit welcher sich die einzelnen Schichten an dem Aufbau desselben betheiligen. Um auch für diesen Fall

Erfahrung und Theorie vergleichen zu können, war es nöthig, die Einwirkung zu kennen, welche ein Packet über einander gelagerter Lamellen von beliebiger Dicke und beliebiger gegenseitiger Orientirung auf einen hindurchgehenden polarisirten Lichtstrahl ausüben muss. Die Entwickelung dieser Einwirkung aus den allgemeinen Gesetzen der Optik durch Herrn Mallard im Jahre 1881 hat nun gelehrt, dass alle Erscheinungen, welche die sogenannten „optisch anomalen" Krystalle zeigen, sich durch eine derartige Uebereinanderlagerung erklären lassen.

Damit in einem solchen System mit verschiedener Orientirung der Moleküle Gleichgewicht herrsche, ist nicht einmal nöthig, dass die Anordnung der Schwerpunkte eine genau quadratische (um bei dem angeführten Beispiele zu bleiben) sei, denn wir wissen durch das Zusammenkrystallisiren isomorpher Körper, dass auch zwei nur nahezu gleiche Structuren sich zu einem homogenen Ganzen mischen können. Es ist also nur nöthig, dass die basischen Maschen des Molekularnetzes eine nahezu quadratische Form haben, um den Aufbau des Krystalls aus rechtwinkelig gekreuzten Schichten zu ermöglichen. Nun sind es aber gerade die in sogenannten „Grenzformen" krystallisirenden Substanzen, z. B. rhombische Krystalle mit einem Prismenwinkel von nahe 90^0 oder nahe 60^0, welche wir selten in einfachen Krystallen, vielmehr fast immer in vielfacher Zwillingsbildung anscheinend einfache quadratische oder hexagonale Krystalle aufbauen sehen, deren Theile natürlich optische Zweiaxigkeit zeigen, und welche den „optisch anomalen" Krystallen in jeder Beziehung gleichen, nur dass wir von letzteren keine einfachen Krystalle kennen, sondern auf die Symmetrieverhältnisse derselben nur aus dem optischen Verhalten des zusammengesetzten Gebildes an denjenigen Stellen zu schliessen im Stande sind, an denen dasselbe vorherrschend oder allein eine der verschiedenen Orientirungen zeigt. Nehmen wir daher auch für diese die gleichen Verhältnisse an, so erklären sich, wie gesagt, alle ihre Eigenschaften vollständig aus der

Art ihres Aufbaues [1]). Liegen die Lamellen niederer Symmetrie rechtwinkelig gekreuzt über einander, so resultirt im Allgemeinen das Verhalten eines optisch zweiaxigen Krystalls mit an verschiedenen Stellen wechselndem Axenwinkel, im speciellen Falle gleicher Dicke der Lamellen dasjenige eines optisch einaxigen Krystalls; sind dieselben hierbei nicht unter rechtem Winkel gekreuzt, sondern unter 60^0 oder 120^0, und in einem bestimmten Sinne über einander geschichtet, so resultirt optische Einaxigkeit mit Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.

Alle diese Erscheinungen hat nun bereits früher Herr von Reusch künstlich durch Aufeinanderschichtung dünner zweiaxiger Glimmerblättchen erzeugt, und für den speciellen Fall einer circularpolarisirenden Glimmercombination hat Herr Sohncke schon 1875 gefunden, dass dieselbe um so genauer in ihrem Verhalten einem scheinbar einfachen circularpolarisirenden Krystall, dem Quarze, entspricht, je dünner die einzelnen Lamellen sind, und hat nachgewiesen, dass die optischen Eigenschaften des Bergkrystalls sich vollkommen

1) Bei Annahme von Spannungen, für deren Entstehung in einfachen Krystallen, um die es sich alsdann handeln würde, noch keinerlei Erklärung vorliegt, ist nicht abzusehen, warum dieselben sich stets bei den Krystallen der höchsten Symmetriegrade finden (es giebt wohl keine reguläre und wenig tetragonale und hexagonale Substanzen, welche keine optischen Anomalien zeigten), während die weniger symmetrischen Krystalle fast immer optisch homogen sind. Für jene Hypothese kann auch die Thatsache, dass manche sogenannte anomale Krystalle, z. B. Boracit, wirklich Spannungen zeigen, d. h. beim Schleifen gewaltsam zerspringen, nicht geltend gemacht werden, denn gerade diese Krystalle sind, wie jetzt wohl feststeht, Verwachsungen rhombischer Individuen mit zum Theil unregelmässigen Grenzen; jede Temperaturänderung, wie sie durch das Schleifen nothwendig eintritt, muss aber an einer solchen Grenze, wegen der in verschiedenen Richtungen ungleichen Ausdehnung rhombischer Krystalle durch die Wärme, Spannungen erzeugen, welche durch Wärmezufuhr von aussen so gross gemacht werden können, dass eine Auslösung derselben durch endliche Verschiebungen der Theilchen, d. i. durch Entstehung neuer Zwillingspartien, erfolgt. Auf einer ähnlichen Ursache beruhen auch die Erscheinungen der Doppelbrechung, welche z. B. der Diamant in der Nähe von Einschlüssen zeigt, da diese andere Ausdehnungscoëfficienten besitzen, als das umschliessende Mineral, und daher bei jeder Abweichung der Temperatur von derjenigen der Entstehung Druck oder Spannung auf ihre Umgebung ausüben müssen.

erklären lassen durch die Annahme, derselbe sei aus Molekularschichten von monosymmetrischem Charakter in spiralförmiger Uebereinanderlagerung zusammengesetzt. In der betreffenden, in den mathematischen Annalen erschienenen Arbeit ist daher schon ein wesentlicher Theil der oben erwähnten Theorie des Herrn Mallard, welcher die seinige jedoch offenbar unabhängig davon entwickelt hat, gegeben. Durch eine neue Untersuchung des Herrn Wyrouboff ist gezeigt worden, dass die circularpolarisirenden Krystalle keineswegs immer die von der älteren Theorie erforderte normale Structur besitzen, dass also z. B. der Quarz nicht immer einen so regelmässigen Aufbau zeigt, bei welchem jede folgende Molekularschicht gegen die vorige um 120^0 gedreht ist und daher ein regelmässig einaxiger und circularpolarisirender Krystall entsteht, sondern dass unter gewissen Krystallisationsbedingungen eine weniger regelmässige Vertheilung der verschiedenen Orientirungen der Moleküle eintritt und dadurch sogenannte optische „Anomalien" entstehen, eine Thatsache, welche den Mallard'schen Anschauungen neue Stützpunkte darbietet.

Von besonderer Wichtigkeit wird die Theorie des französischen Forschers [1]) aber dadurch, dass sie geeignet erscheint, für die Frage der Dimorphie einen wesentlichen und neuen Gesichtspunkt beizubringen, insofern als es nunmehr gestattet ist, mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass diejenigen Körper, welche in zwei verschiedenen Systemen krystallisirend auftreten, deren Formen jedoch einander geometrisch ausserordentlich nahe stehen (wie Orthoklas und Plagioklas, schwefelsaures und selensaures Beryllium, Kalk- und Kupferuranit, rhombische und monosymmetrische Pyroxene und

1) Im Vorhergehenden ist dieselbe in einer etwas veränderten und vielleicht vereinfachten Form wiedergegeben, frei von gewissen Abstractionen, zu welchen Herr Mallard gezwungen war, um wenigstens anscheinend den Boden der Bravais'schen Theorie, die er für den vollständigen Ausdruck der möglichen Krystallstructuren hält, nicht zu verlassen. In Folge dieses letzteren Umstandes ist das Verständniss, namentlich seiner früheren Publicationen, nicht gerade erleichtert worden, und mag dies wohl die Ursache sein, dass die Theorie in Deutschland noch keine allgemeine Annahme gefunden hat.

Amphibole, Zoisit und Epidot u. s. w.), aus denselben Krystallmolekülen bestehen und sich nur dadurch unterscheiden, dass die letzteren in einem Falle sämmtlich parallel angeordnet sind, in dem andern in abwechselnden Schichten verschiedene Orientirung besitzen und dadurch eine Structur von höherer Symmetrie aufbauen. Für diejenigen dimorphen Körper dagegen, welche von einer derartigen Beziehung ihrer beiderlei Formen Nichts beobachten lassen (wie Schwefel, salpetersaures Ammonium u. a.), dürfte wohl die eingangs auseinandergesetzte Erklärung ihrer Dimorphie, als auf verschiedener Grösse ihres Krystallmoleküls beruhend, anzunehmen sein[1]).

---

1) Herr Mallard versucht beide Arten der Dimorphie auf eine einzige zurückzuführen, und zwar auf Grund folgender Betrachtung: die eine »Grenzform« darbietenden Krystalle — z. B. die des schwefelsauren Kaliums, welche rhombisch mit fast hexagonaler Symmetrie sind — wandeln sich bei einer bestimmten Temperatur in diejenigen höher symmetrischen um, deren Form sie ähneln; z. B. entstehen in dem angeführten Falle bei circa 650° wirklich hexagonale Krystalle. Ist dieser Zustand erreicht, so besteht das Salz nun zwar aus rhombischen Krystallmolekülen, wie vorher, aber in dreierlei, um 120° gegen einander gedrehten Orientirungen regelmässig mit einander alternirend; wir treffen also erst, nachdem wir eine Gruppe von je drei Molekülen überschritten haben, die gleiche Orientirung wieder, und da man als »Krystallmolekül« die kleinsten gleichartigen Theilchen betrachten kann, welche, sich regelmässig wiederholend, den Krystall aufbauen, so ist jetzt das Krystallmolekül das Dreifache von dem des rhombischen schwefelsauren Kaliums, es hat also eine »Polymerisation« stattgefunden. — Gegen diese Betrachtung ist einzuwenden, dass alsdann der Begriff eines Krystallmoleküls etwas Willkürliches wird, denn schon bei der einfachen, hier als Beispiel gewählten Anordnung kann man die Gruppe von je drei Molekülen ganz beliebig wählen, und bei complicirteren Structuren, z. B. einer solchen, wie sie nach dem Folgenden wahrscheinlich dem Quarz zu Grunde liegt, kann eine Eintheilung in Molekülgruppen, welche sich periodisch wiederholen, zwischen jedweden zwei Molekülen begonnen werden, ist also ganz arbiträr. Ferner sprechen auch gerade die eigenen Beobachtungen des Hrn. Mallard am schwefelsauren Kalium gegen die Auffassung, dass die hexagonalen Krystalle, welche bei 650° entstehen, die oben beschriebene Structur besitzen, denn alsdann müssten dieselben positive Doppelbrechung zeigen. Der optisch negative Krystall dagegen, welcher bei 650° plötzlich entsteht, stellt offenbar eine von dem rhombischen Kaliumsulfat ganz verschiedene Modification dar, für welche die einfachste Erklärung wohl in der Annahme einer Aenderung der Molekulargrösse in dem eingangs erörterten Sinne gegeben sein dürfte. Die Umlagerung der rhombischen Moleküle zu einem hexagonalen Aufbau kann in diesem Falle durch Temperaturänderung nur theilweise (durch Bildung von Zwillingslamellen) erfolgen, während sich

Fassen wir die von Herrn Mallard begründeten Anschauungen noch einmal kurz zusammen, so können wir sie folgendermassen aussprechen:

Während die Bravais'sche Theorie von der Krystallstructur nur parallele Lagerung der Moleküle in parallelepipedischer Anordnung als möglich annimmt, zeigt die Erfahrung, dass auch ungleich orientirte

---

unter gewissen Bedingungen Krystalle von solcher Structur aus Lösungen gewinnen lassen.

Herr O. Lehmann unterscheidet auf Grund seiner zahlreichen Beobachtungen auf diesem Gebiete zwei Arten von dimorphen Körpern, welche er »physikalisch polymere« und »physikalisch metamere« genannt hat. Seine Erklärung der ersteren ist diejenige, welche im Vorhergehenden adoptirt wurde. Die hierher gehörigen Körper lassen eine Umwandlung in dem einen wie in dem anderen Sinne zu, und zwar findet diese bei einer bestimmten Temperatur statt, welche zwar ohne Umwandlung überschritten werden kann, in welchem Falle jedoch ein labiler Zustand eintritt (S. 12). Anders dagegen verhält sich eine Anzahl, namentlich organischer Substanzen, bei denen man aus dem Schmelzfluss unter Umständen eine labile Modification erhält, welche sich leicht und bei jeder beliebigen Temperatur in die zweite, stabile umwandeln kann, während es nicht möglich ist, letztere wieder in die erstere überzuführen. Herr O. Lehmann nannte, wie erwähnt, solche Körper »physikalisch metamere« und erklärte ihre Dimorphie durch eine Verschiedenheit der Anordnungen der chemischen Moleküle im Krystallmoleküle, von welchen die eine stabiles, die andere labiles Gleichgewicht besitze. Herr W. Ostwald hat darauf hingewiesen, dass die Verschiedenheit dieser beiden Arten von Körpern auch darauf beruhen könne, dass bei den letzteren der Schmelzpunkt diesseits der Umwandlungstemperatur liege, daher innerhalb des Temperaturintervalls, in welchem die Substanz in festem Zustande zu existiren vermag, nothwendigerweise nur eine ihrer beiden Modificationen stabil sein kann.

Diese letztere Erklärung bietet den Vortheil, dass man nicht verschiedene Gleichgewichtslagen der chemischen Moleküle im Krystallmolekül anzunehmen braucht, eine Annahme, welche vorläufig noch einen völlig hypothetischen Charakter besitzt, denn die einzigen Fälle, in denen wir bisher verschiedene Gleichgewichtslagen von kleinsten Theilchen der Krystalle durch directe Beobachtung haben nachweisen können, stellen die oben besprochenen Zwillingsbildungen dar. Daher ist man streng genommen nur bei letzteren und bei denjenigen Körpern, welche ausser ihrer einfachen Form noch durch Aufbau aus Zwillingslamellen anscheinend eine zweite höher symmetrische Krystallform zu bilden vermögen (wie die S. 23 genannten) und welche daher eigentlich gar nicht als »dimorph« zu betrachten wären, berechtigt, von verschiedenen »Gleichgewichtslagen« zu sprechen.

Molekularsysteme im Gleichgewicht mit einander krystallisiren, ja einander äusserst innig durchdringen können.

Dies ist aber offenbar Nichts Anderes, als was auch in den Sohncke'schen Punktsystemen enthalten ist, denn letztere bestehen ja im Allgemeinen aus verschieden orientirten, einander durchdringenden Raumgittern. Die Erfahrungen an den Krystallen, besonders den sogenannten optisch anomalen, lehren uns also, dass je nach den Krystallisationsbedingungen die Krystallmoleküle gewisser Substanzen sich entweder in einfachen Raumgittern von niederer Symmetrie anordnen oder durch Combination mehrerer derselben ein Punktsystem von höherer Symmetrie aufbauen können. Da sich alle möglichen Punktsysteme in Raumgitter niederer Symmetrie zerlegen lassen (mit Ausnahme der asymmetrischen, welche selbst Raumgitter sind), so ist es Sache der experimentellen Forschung, diejenigen Verhältnisse der Krystallbildung ausfindig zu machen, unter denen eine Substanz die der niederen Symmetrie angehörenden Formen zu zeigen im Stande ist, aus welchen sich der sonst beobachtete höher symmetrische Aufbau zusammensetzt. Hierzu ist erforderlich, festzustellen, welches specielle Punktsystem einer bestimmten Substanz zukommt, und dies kann nur geschehen auf Grund einer sehr eingehenden Kenntniss aller Eigenthümlichkeiten ihrer Krystalle und deren Bildung unter den mannigfachsten Verhältnissen, eine Kenntniss, von der wir bei den meisten Körpern noch weit entfernt sind. Trotzdem ist ein Schritt auf diesem Wege bereits möglich gewesen bei einigen Krystallen, deren physikalische Eigenschaften nach den verschiedensten Richtungen eingehender studirt worden sind.

Wir haben gesehen, dass Herr Mallard, ausgehend von Erfahrungen an gewissen Krystallen, zu Anschauungen gelangt ist, denen die Bravais'sche Theorie nicht mehr genügt, und dass diese Anschauungen im Wesentlichen übereinstimmen mit derjenigen Theorie der Krystallstructur, welche Herr Sohncke, von ganz anderen Voraussetzungen ausgehend, entwickelt hat. Diese letztere aber erst

ermöglichte es, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf die Krystallstructur einer bestimmten Substanz zu schliessen. Die Eigenschaft der Krystalle, parallel gewissen Ebenen eine leichte Trennung der Theilchen zu gestatten, die Spaltbarkeit, erklärte Bravais nach seiner Theorie derart, dass die jenen Ebenen parallelen Molekularschichten, aus welchen das Raumgitter des Krystalls aufgebaut ist, den grössten Abstand von einander haben; alsdann müssen aber die Moleküle in diesen Ebenen am dichtesten gelagert sein, und es müssten dieselben Ebenen, nach welchen die vollkommenste Spaltbarkeit geht, auch am häufigsten als Krystallflächen auftreten; dies ist aber keineswegs immer der Fall. In einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit hat Herr Sohncke nun gezeigt, dass dieser Widerspruch sofort gelöst wird, wenn man an die Stelle der unvollständigen Bravais'schen die von ihm entwickelte vollständige Theorie der Krystallstructur setzt, denn bei den nach letzterer überhaupt möglichen Punktsystemen fallen keineswegs immer die ebenen Schichten von grossem gegenseitigem Abstande und grosser tangentieller Cohäsion, Eigenschaften, deren Vorhandensein offenbar die Spaltbarkeit ermöglichen, zusammen mit den am dichtesten mit Molekülen besetzten Ebenen, welche sich am leichtesten bilden, d. h. am häufigsten als Krystalloberflächen auftreten, weil ihnen parallel die Oberflächenenergie (Capillarconstante) des Krystalls am geringsten ist. Zugleich wurde nachgewiesen, dass sich unter den möglichen Punktsystemen ganz bestimmte ausfindig machen lassen, welche die wesentlichen Eigenthümlichkeiten in der Ausbildung der Krystalle ganz bestimmter Substanzen, wie z. B. des Bergkrystalls, ausreichend zu erklären erlauben.

Scheint es so, dass die Lehre von der Krystallstructur schon so weit vorgeschritten ist, um uns einen Einblick in den Aufbau eines Krystalls aus seinen Molekülen zu gestatten oder wenigstens uns sehr wahrscheinliche Vorstellungen über denselben zu verschaffen, so ist auch, wie ich zu zeigen versucht habe, die Natur der Krystallmoleküle selbst, obgleich wir dieselben ihrer Kleinheit

wegen niemals mit unsern Sinnen werden erfassen können, nicht mehr ganz in Dunkel gehüllt. Letztere bedingt jenen, und darum wird jeder Fortschritt in der Erkenntniss der Natur der Krystallmoleküle uns auch über den Aufbau des Krystalls aus letzteren belehren und umgekehrt.

Hier bietet sich der experimentellen Forschung ein weites und dankbares Feld. Es handelt sich darum, die Eigenschaften und die Bedingungen der Krystallisation möglichst vieler Substanzen eingehend zu untersuchen, um aus dieser Kenntniss einen Schluss auf ihre Krystallstructur ziehen zu können, und andererseits die Bedingungen aufzusuchen, unter denen Substanzen von derselben chemischen Zusammensetzung, wie bereits bekannte, aber von anderer Krystallform und von anderen physikalischen Eigenschaften, entstehen, und diejenigen, unter welchen sie sich in jene umwandeln lassen, endlich auf experimentellem Wege die Mittel ausfindig zu machen, die beiden Arten der Beziehung von dimorphen Körpern zu einander, welche wir in diesen Betrachtungen als wahrscheinlich erkannt haben, für einzelne Fälle näher zu begründen und allgemein von einander unterscheiden zu lernen.

Es sind diese Aufgaben wichtig nicht nur für die Physik und Chemie, sondern auch für die Kenntniss der Mineralkörper, deren Bildung unter uns zum Theil unbekannten Verhältnissen in der Natur stattgefunden hat, und zu denen uns die künstliche Darstellung von Stoffen auf dem Wege des Experimentes noch zahlreiche Zwischenglieder liefern wird, durch welche wir gewiss einst zu einem klareren Verständniss der zum Theil noch recht räthselhaften Beziehungen zwischen den Mineralkörpern gelangen werden.

Es ist desshalb freudig zu begrüssen, dass durch den Umbau unseres Hauses auch Laboratoriumsräume für derartige experimentelle Forschungen geschaffen wurden, und besonders dankbar anzuerkennen, dass durch die Fürsorge der hohen Staatsbehörden und unserer Akademie, sowie auch durch die erfreuliche Zustimmung

des hohen Landtages die Mittel zur Verfügung stehen, diese Räume mit allen zu derartigen Arbeiten erforderlichen Einrichtungen in zweckentsprechender Weise auszustatten.

Sollte nach Jahrzehnten an dieser Stelle einmal über die Fortschritte in der Erkenntniss derjenigen Verhältnisse, welche uns die Welt der Krystalle darbietet, berichtet werden, so möge unter den Werkstätten, welche jene befördert haben, auch das Laboratorium unseres mineralogischen Instituts genannt werden als eine, in welcher nach Kräften mit beigetragen worden ist, einzudringen in das Wesen der Materie und die Ursachen, welche den Erscheinungen der Natur zu Grunde liegen.