IV. *Ueber die Abhängigkeit der Krystallform vom Atomvolum, und über die Aenderung derselben durch Erwärmung;*

von Hermann Kopp.

Ich habe an einem andern Orte (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVI p. 1 ff.) das Gesetz über die Dichtigkeit isomorpher Körper bekannt gemacht, daß sich nämlich bei diesen die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte verhalten, daß isomorphe Körper gleiches Atomvolum haben. Ich habe da schon bemerkt, daß dieß Gesetz in aller Strenge nur gilt für vollkommen isomorphe Substanzen; die meisten Gruppen sogenannter isomorpher Körper schliessen eigentlich nur homöomorphe ein, bei diesen sind die Atomvolumen sich um so näher gleich, je mehr sich die Homöomorphie der Isomorphie nähert.

Die sich so ergebende Abhängigkeit der Krystallgestalt von dem Atomvolum habe ich an dem angeführten Orte zwar schon besprochen, vorliegende Zeilen sollen indeß dieselbe noch specieller betrachten, namentlich was die Aenderung der Krystallform durch Aenderung des Atomvolums anlangt, insofern die letztere durch Aenderung der Dichtigkeit hervorgebracht wird.

Nur für wenige Klassen isomorpher Körper stehen in Bezug auf den letztern Gegenstand Beobachtungen zu Gebote, aber sie reichen vollkommen hin, um die ausgesprochene Abhängigkeit deutlich zu beweisen.

Witherit, Strontianit, kohlensaures Blei, Arragonit kommen in Krystallen vor, welche sämmtlich in dasselbe System gehören, und überdieß sich nahe gleich sind, so daß man diese vier Körper als isomorph betrachtet. Su-

chen wir zuerst das Atomvolum aus den beobachteten Dichtigkeiten:

	Dichtigkeit.		Atomgew.		Atomvolum.
Ba $\ddot{C}$	4,302 Karsten	}	1233,3	}	286,68
	4,301 Mohs				286,75
Sr $\ddot{C}$	3,605 Mohs	}	923,73	}	256,24
	3,625 Karsten				254,82
Pb $\ddot{C}$	6,465 Mohs	}	1670,9	}	258,46
	6,428 Karsten				259,94
Ca $\ddot{C}$	2,931 Mohs	}	632,46	}	215,78
	2,995 Karsten				211,17

Wir wollen das Mittel aus den angeführten (beobachteten) Atomvolumen für jeden Körper als das wahrscheinlichste annehmen. Vergleichen wir die sich so ergebenden Atomvolumen mit den Axenverhältnissen (was die krystallographischen Bezeichnungen anlangt, folge ich Naumann):

		Atomvolum.
Ba $\ddot{C}$	$a:b:c=0,7413:1:0,5950$	286,72
Sr $\ddot{C}$	$0,7237:1:0,6096$	255,53
Pb $\ddot{C}$	$0,7236:1:0,6100$	259,50
Ca $\ddot{C}$	$0,7205:1:0,6215$	213,48

oder die Neigungen ∞P und $\check{P} \infty$

			Atomvolum.
Ba $\ddot{C}$	$\infty P=118^{\circ} 30'$	$\check{P} \infty =$	286,72
Sr $\ddot{C}$	$117^{\circ} 16'$	$108^{\circ} 12'$	255,53
Pb $\ddot{C}$	$117^{\circ} 14'$	$108^{\circ} 13'$	259,50
Ca $\ddot{C}$	$116^{\circ} 16'$	$108^{\circ} 27'$	213,48

Hieraus ergibt sich zuerst, daß kohlen-saurer Strontian und kohlen-saures Blei wirklich Isomorphie untereinander zeigen; in Uebereinstimmung damit steht auch beiden Körpern ein gleiches Atomvolum zu, wie denn die Differenz unter den beobachteten Atomvolumen als

unerheblich betrachtet werden kann. Die beiden andern Mineralien zeigen mit den erwähnten und unter einander nur Homöomorphie, und ihre Atomvolumen stimmen auch weder unter sich, noch mit denen von $\text{Sr}\ddot{\text{C}}$ und $\text{Pb}\ddot{\text{C}}$ überein.

Allein es ergibt sich auch, daß mit dem Zunehmen des Atomvolumens bei dieser Gruppe auch ein Zunehmen der Axe a , ein Abnehmen der Axe c verbunden ist, oder mit andern Worten, daß, wenn das Atomvolumen zunimmt, die Neigung ∞P stumpfer, die $\check{P} \infty$ weniger stumpf wird.

Erwärmt man nun einen Krystall von einem dieser Körper, z. B. einen Arragonitkrystall, so nimmt seine Dichtigkeit ab, sein Atomvolumen zu. Die Folge davon muß seyn, daß die Neigung ∞P stumpfer, die $\check{P} \infty$ weniger stumpf wird.

Dies hat das Experiment schon vor langer Zeit dargestellt.

Noch schärfer läßt sich bei den Spathen beweisen, daß die Winkeländerung durch Erwärmung auf der Aenderung des Atomvolumens allein beruht.

Zinkspath, Talkspath, Mesitinspath, Eisenspath, Manganspath, Kalktalkspath, Kalkspath bilden alle Rhomboëder, allein sie haben nicht dasselbe Atomvolumen. Sie sind hier der Reihe nach geordnet, wie ihr Atomvolumen zunimmt. Suchen wir zuerst das letztere für jeden dieser Körper aus den zuverlässigsten Angaben:

	Dichtigkeit.		Atomgewicht.	Atomvolum.
$\text{Zn}\ddot{\text{C}}$	4,442 Mohs	Naumann	779,67	175,52
	4,4			177,20
	4,5			173,26
$\text{Mg}\ddot{\text{C}}$	2,808 Breithaupt		534,79	190,45
	3,001			178,20
	3,122 Mohs			171,85
	2,88			185,69
	2,97 Naumann			180,06

Dichtigkeit.		Atomgewicht.	Atomvolum.
$\frac{1}{2}(\text{Mg } \ddot{\text{C}} + \text{Fe } \ddot{\text{C}})$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,35 \\ 3,363 \end{array} \right\}$	Mohs 625,22	$\left\{ \begin{array}{l} 186,62 \\ 185,90 \end{array} \right\}$
$\text{Fe } \ddot{\text{C}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,829 \text{ Mohs} \\ 3,872 \text{ Neumann} \\ 3,6 \text{ Naumann} \\ 3,9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 715,65 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 186,90 \\ 184,82 \\ 198,79 \\ 183,50 \end{array} \right\}$
$\text{Mn } \ddot{\text{C}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,550 \\ 3,592 \end{array} \right\}$	Mohs 722,34	$\left\{ \begin{array}{l} 203,48 \\ 201,10 \end{array} \right\}$
$\frac{1}{2}(\text{Mg } \ddot{\text{C}} + \text{Ca } \ddot{\text{C}})$	2,884 Mohs	583,62	202,36
$\text{Ca } \ddot{\text{C}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,721 \text{ Mohs} \\ 2,750 \text{ Neumann} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 632,46 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 232,43 \\ 229,98 \end{array} \right\}$

Nehmen wir als Atomvolum für jeden Körper das Mittel aus den beobachteten, und vergleichen die so erhaltenen Bestimmungen mit der Krystallgestalt, so finden wir, daß die Axe a des Rhomboëders zunimmt, der Polkantenwinkel des Rhomböeders abnimmt, wenn das Atomvolum zunimmt.

	Axe a .	Polkantenwinkel.	Atomvolum.
Zinkspath	0,80708	107° 40'	175,33
Talkspath	0,81165	107° 25'	181,25
Mesitinspath	0,81498	107° 14'	186,26
Eisenspath	0,81926	107° 0'	188,50
Manganspath	0,82182	106° 51'	202,29
Kalktalkspath	0,83312	106° 15'	202,36
Kalkspath	0,85440	105° 5'	231,20

Suchen wir nun einen Zusammenhang zwischen der Größe der Axe a und dem Atomvolum. Das Natürlichste ist, die Atomvolumen der Körper als die Volume, die Kubikinhalte, der Grundgestalten derselben zu betrachten. Es müßte demnach in der obigen Reihe das Atomvolum (V) der Länge der Axe a proportionirt seyn, man müßte haben:

$$a = \gamma V.$$

Diese Formel paßt aber nicht; aus jedem Körper ergibt sich γ anders. Allein die letzte Betrachtung setzt auch voraus, daß die Erfüllung des Raumes nach allen Axen hin gleichmäßig sei. Wir wissen aber, daß dies bei diesen Krystallen nicht der Fall ist. Um für die in Rede stehende Gruppe indeß doch einen allgemeinen Ausdruck zu haben, wollen wir setzen:

$$a^x = \gamma V.$$

Sucht man aus den in der letzten Uebersicht enthaltenen sieben Bestimmungen x und γ nach der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man

$$x = 4,739$$

$$\gamma = 0,0020417$$

und man hat also für die rhomboëdrischen Spathe den Zusammenhang zwischen der Axenlänge a und dem Atomvolum V gegeben durch die Formel

$$a^{4,739} = 0,0020417 V.$$

Diese Formel entspricht den Beobachtungen sehr gut. Sie kann vorerst dazu dienen, das specifische Gewicht der Spathe genauer zu bestimmen. Die zufälligen Beimengungen in den natürlich vorkommenden Krystallen afficiren bei weitem mehr das specifische Gewicht, als die Krystallgestalt. Nehmen wir die letzte für genau, a als gegeben, und suchen wir daraus mittelst Formel γ das Atomvolum, und aus diesem das specifische Gewicht, so finden wir:

	Berechnetes	
	Atomvolum.	Spec. Gew.
Zinkspath	177,37	4,3956
Talkspath	182,18	2,9355
Mesitinspath	185,75	3,3658
Eisenspath	190,41	3,7585
Manganspath	193,26	3,7377
Kalktalkspath	210,28	2,7755
Kalkspath	232,36	2,7220

Die Differenzen zwischen den so berechneten spe-

cifischen Gewichten und den beobachteten, sind am geringsten bei den Körpern, welche sich in der Natur am reinsten vorfinden. Das berechnete specifische Gewicht des Kalktalkspath ist kleiner als das beobachtete, allein der Kalktalkspath kommt fast nie ohne beträchtliche Beimengungen von Eisen- oder Manganoxydul vor; das berechnete specifische Gewicht des Manganspaths ist grösser, als die Beobachtungen es ergeben, allein der Manganspath enthält gewöhnlich etwas Kalkerde.

Wenn man einen Krystall aus der Gruppe der Spathen erwärmt, seine Dichtigkeit geringer, sein Atomvolum grösser macht, so muß die Axe a damit auch zunehmen, der Polkantenwinkel muß kleiner werden.

Für eins dieser kohlen-sauren Salze haben wir eine genauere Bestimmung seiner Dichtigkeitsänderung und auch genauere Kenntniß seiner Winkeländerung durch Erwärmung. Bei dem Kalkspath bestimmte Mitscherlich die kubische Ausdehnung für eine Temperaturzunahme um 100°C. zu 0,001961; er fand auch, daß durch dieselbe Temperaturzunahme der Polkantenwinkel um $8'34''$ weniger stumpf wird. Wir haben hier ein Mittel, über die Abhängigkeit der Winkel von dem Atomvolum, über die Richtigkeit des Vorstehenden zu urtheilen.

Nach Mitscherlich ändert sich für eine Temperaturerhöhung um 100° das specifische Gewicht des Kalkspaths im Verhältnisse von $1 : \frac{1}{1,001961}$; sein specifisches

Gewicht für die Temperatur, wo die Axenlänge $a=0,85440$, der Polkantenwinkel $=105^{\circ}5'0''$ ist, fanden wir oben $=2,7220$, es wird also für eine um 100°C. höhere Temperatur $=2,71675$, das Atomvolum geht über von 232,36 in 232,80. Aus dem letztern Atomvolum berechnet sich nach Formel D die zugehörige Axe $a=0,85672$, entsprechend einem Polkantenwinkel von $104^{\circ}57'22''$. Nach dieser Rechnung wäre die Aenderung dieses Winkels durch Erwärmung um $100^{\circ}\text{C.}=7'37''$, welches mit Mit-

scherlich's Beobachtung, 8'34", so genau stimmt, als man nur bei den Schwierigkeiten der direkten Messung der Ausdehnung und der Winkeländerung erwarten darf.

V. Höheres Eisenoxyd, Eisensäure.

Wenn man, nach Hrn. Fremy, ein Gemenge von Eisenoxyd und Kali, oder besser eins von Eisenoxyd mit Salpeter und Kali, oder auch Kaliumhyperoxyd eine Zeitlang lebhaft rothglüht, so erhält man eine braune Masse, die, mit Wasser behandelt, eine sehr schön violettrothe Lösung giebt. Die in dieser Lösung enthaltene Verbindung entsteht auch auf nassem Wege, wenn man Chlor in eine sehr concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenoxydhydrat schwebt.

Die auf eine oder andere Weise dargestellte Verbindung ist schön violett, sehr löslich in reinem Wasser, unlöslich dagegen in sehr alkalischem Wasser, worin sie einen braunen Niederschlag bildet, der sich in reinem Wasser wieder mit Purpurfarbe löst. Sie scheint weniger stabil, als das mangansaure Kali. Unter gewissen Umständen (z. B. mit der Zeit in vielem Wasser) zerfällt sie bei gewöhnlicher Temperatur in Eisenoxyd, das zu Boden fällt, und in Sauerstoff, der entweicht, während alle Farbe verschwindet. Eine Temperatur von 100° bewirkt dieselbe Zersetzung augenblicklich. Von allen organischen Stoffen wird sie zersetzt, daher es unmöglich ist, ihre Lösung zu filtriren. Bisher gelang es nicht die Verbindung zu isoliren. So wie man die rothe Lösung mit Säure versetzt und bis zur Sättigung des Kalis gelangt ist, wird Eisenoxyd gefällt und Sauerstoff entbunden (*Compt. rend. T. XII p. 23*).