

vermögen eingebüßt, jene ist verdünnte Salzsäure, diese reines Pepsin. Analog zerfällt die Holzschwefelsäure unter diesen Verhältnissen in Dextrin und Schwefelsäure.

Die meisten dieser *Thatsachen* sind schon von Wassmann und Andern ermittelt; ich bin absichtlich ihrer Darstellung gefolgt, um bei diesem Versuch einer rationellen theoretischen Begründung des Verdauungsprocesses möglichst unparteiisch und objectiv zu Werk zu gehen. Er ist auf die bis jetzt ermittelten Thatsachen gestützt und erklärt wenigstens das *Vorliegende* vollständig aus einem einfachen Gesichtspunkt. Ueber die *allgemeine* Zulässigkeit müssen weitere Versuche entscheiden.

Ueber MikrokrySTALLOMETRIE; von *Demselben*.

Genauere *krytallographische* Bestimmungen werden in der organischen Chemie ein täglich fühlbareres Desiderat. Atomvolum specifische Wärme, Dichtigkeit, Schmelz- und Siedpunkt versprechen uns die wichtigsten Aufschlüsse über die wahre Constitution der Verbindungen zusammengesetzter Radicale; um wie viel mehr werden uns genaue mathematische Definitionen der *Formverhältnisse* liefern, deren Kenntnifs und Combination wir bereits die erfolgreiche Lehre des Isomorphismus, die *Thatsachen* des Di- und Polymorphismus verdanken. Sind die Verbindungen der Aethyl- und Methylreihe, die des Amyls, Allyls, Glyceryls u. A., die der Platinbasen, der zahlreichen neuerdings studirten organischen Basen mit denen gewisser Alkaloïde, des Ammoniaks, den Metalloxyden dieser oder jener Gruppe isomorph, oder finden sich bestimmte Relationen bei verschiedenen

Temperaturgraden, verschiedenem Wassergehalt der Krystalle u. s. w. Alle diese Punkte sind vom höchsten Interesse; sie sind bei jeder Untersuchungsreihe *gelegentlich* leicht experimentell zu erörtern, während die Aufgabe, *für sich* unternommen, die Kräfte des *Einzelnen* bei weitem übersteigt — durch *gelegentliches* Zusammenwirken *Aller* wird binnen ein Paar Jahren das nöthige Material an Specialbestimmungen zusammengebracht — der Einzelne braucht ein Menschenalter, um nur die Grundsteine zu beschaffen und zu ordnen.

Ein wesentliches Hinderniß bot bisher die mikroskopische Kleinheit oder außerordentliche Zersetzbarkeit der größeren, hieher gehörigen Krystalle beim Aussetzen an die Luft, oder bei der Befestigung des Krystalls auf der Axe des Reflexionsgoniometers, Manipulation, Erwärmen, Druck der berührenden Hand etc. Es gelang mir, beide Uebelstände durch eine einfache Messungs- und Berechnungsmethode zu eliminiren, die bei gut gebildeten Krystallindividuen von $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$ ''' vollkommen die Sicherheit reflexionsgoniometrischer Bestimmungen gestattet *). In der betreffenden Monographie theilte ich zugleich eine Reihe krystallonomischer Untersuchungen mikroskopischer Krystalle mit, deren Formkenntniß für die physiologische Chemie, namentlich medicinisch-chemische Diagnostik, von besonderer Wichtigkeit ist. Sie können als Beispiele der Messung und Rechnung dienen; es finden sich Repräsentanten sämtlicher Krystallsysteme, mit Ausnahme des trillinometrischen (ein- und eingliedrigen) darunter.

Es handelt sich jetzt darum, die Gültigkeit obiger Behauptung in Betreff der Genauigkeit der Messung nach dieser Methode, gegenüber den mit dem Reflexionsgoniometer erhaltenen Resultaten zu begründen. Ich bin in meiner Schrift den Beweis

*) In der schon oben erwähnten Schrift: „Krystallonomische Untersuchungen zur physikalischen Chemie“. Mitau und Leipzig 1846. 8.

schuldig geblieben — ein glücklicher Zufall erlaubt mir, ihn jetzt mit aller Schärfe zu führen.

Dieser Beweis mußte 1) an Krystallen geführt werden, die sich in der zur reflexion-goniometrischen Messung nöthigen Gröfse mit vollkommen ebenen, spiegelnden Flächen darstellen liefsen; und 2) um jeden Schein von Partheilichkeit zu vermeiden, auf vorhandene, von jedem Vorurtheil unabhängig ausgeführte Messungen mit dem Spiegelgoniometer basirt werden. Das Resultat dieser letztern mußte mir, um absolut gar nicht zu Gunsten der mikrogoniometrischen Messung unwillkürlich während der Ausführung letzterer influiren zu können, vor der Veröffentlichung meiner Untersuchung *unbekannt* bleiben.

Es ist klar, dafs eine so scrupulöse Controlle der Selbstkritik nur durch ein besonders glückliches Zusammentreffen von Umständen möglich werden konnte; es ist einfach folgendes :

Unter den Krystallreihen, deren Gesetz ich auf Grund mikrogoniometrischer Messung festzustellen gesucht, befand sich das **Tripelphosphat**. Es war bisher nur in mikroskopischen Formen beobachtet, ich hatte die krystallonomischen Momente an Krystallen von $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{200}$ “ Durchmesser ermittelt.

Das eben angelangte Juniheft des Philosophical Magazine nun enthält einen Aufsatz von Teschemacher über mehrere in den Guanolagern und deren Umgebung gefundene Substanzen *).

Am Interessantesten ist für uns das Vorkommen des Tripelphosphats in ausgezeichnet schönen, grofsen Krystallen, mit trefflich spiegelnden, sich für's Reflexionsgoniometer eignenden Flächen. Sie fanden sich nesterweise in die Guanomasse ein-

*) Nr. LXXXIV. An account of various substances found in the Guano deposits and in their vicinity. By L. F. Teschemacher Esq. (communicated by the Chemical Society; having been read December I, 1845.)

gebettet an der afrikanischen Küste (Saldanha Bay) *). T. schlägt dafür, da Tripelphosphat bisher nicht fossil gefunden worden, als Mineral den Namen Guanit vor. Grundform ist das gerade rhombische Prisma, Spaltbarkeit parallel den Seitenflächen desselben, specifisches Gewicht = 1,65 Härte = 2 (des Gypses). Die mit dem Reflexionsgoniometer gemessenen Winkel sind:

$$M : M' = 57^{\circ}30'$$

$$M : f = 118^{\circ}30'$$

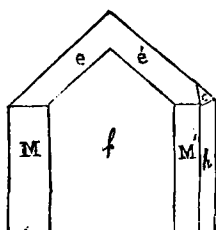
$$M' : f = 118^{\circ}30'$$

$$M' : h = 151^{\circ}00'$$

$$f : h = 89^{\circ}30'$$

$$M : e = 142^{\circ}10'$$

$$M' : e' = 142^{\circ}10'$$



$$h : c = 133^{\circ}20'$$

$$e : e' = 91^{\circ}50'$$

$$e : f = 112^{\circ}20'$$

$$e' : f' = 112^{\circ}20'$$

$$e : c = 142^{\circ}10'$$

Diese sehr dankenswerthen Bestimmungen theilen den Mangel der zahlreichen Brooke'schen und Phillips'schen Messungen, den nämlich, daß der *Werth* der Messungsreihe nicht angegeben und Zahl und *wahrscheinlicher Fehler* der Einzelmessungen *nicht* bestimmt ist, so daß es *unmöglich* ist, *nach der Methode der kleinsten Quadrate* die *wahrscheinlichsten Mittelwerthe* zur Bestimmung des Axensystems und der Grundform zu deduciren. Wir sind daher genöthigt, die Messungen als *gleichwerthig* anzusehen, mithin die letzterwähnte Methode (der kleinsten Quadrate) in die des *arithmetischen Mittels* übergehen zu lassen.

Aus der Polkantenneigung des Octaëders der Grundform $e : e' = 91^{\circ}50'$ und derselben Octaëderflächen gegen den brachydiagonalen Hauptschnitt oder das gleichnamige Flächenpaar $f - e : f = e' : f' = 112^{\circ}20'$ ergibt sich zunächst das

*) l. c. p. 548 : „The third substance was found at Saldanha Bay on the coast of Africa, imbedded in patches in the mass of Guano. It is found in distinct crystals with numerous modifications, many of the planes possessing sufficient brilliancy to enable me to measure the angles by the reflecting goniometer“ etc.

Krystallsystem als rechtwinklig und zwar als rhombisch (ein- und einaxig) — ich gelangte (l. c. p. 48) zu demselben Resultat.

Aus denselben Daten ergibt sich der Neigungswinkel φ des makrodiagonalen Horizontalprismas oder der gleichnamige Polkantenwinkel des Rhombenoctaëders :

$$\cos \frac{1}{2} \varphi = \frac{\cos 67^{\circ}40'}{\sin 45^{\circ}55'} = 116^{\circ}8'$$

Der nach der Methode der kleinsten Quadrate aus *meinen* mikrogoniometrischen Messungen deducirte Werth war

$$= 116^{\circ}4'$$

Den Neigungswinkel des Rhombenoctaëders gegen das Prisma der Grundform bestimmte $T. = e' : M' = e : M = 142^{\circ}10'$; der daraus berechnete Flächenneigungswinkel φ' des Prismas der Grundform ergibt sich aus :

$$\cos \frac{1}{2} \varphi' = \frac{\cos 45^{\circ}55'}{\sin 52^{\circ}10'} = 56^{\circ}31'$$

Derselbe *direct* gemessen betrug a) $M : M' = 57^{\circ}30'$

wahrscheinlicher Mittelwerth $= 57^{\circ}0,5'$;

es ergab sich aber derselbe *indirect* gemessen

b) (aus $M' : f = M : f$) $= 57^{\circ}0,0$

mithin wahrscheinlicher Werth $= 75^{\circ}0,25'$

Meine Messung hatte ergeben $= 57^{\circ}00'$

Meine auf Polkantenwinkelmessung basirte *Rechnung* $= 57^{\circ}6'$.

Der Neigungswinkel φ'' des brachydiagonalen Horizontalprismas oder des gleichnamigen Polkantenwinkels des Rhombenoctaëders ergibt sich aus T's Messungen (Flächenneigung des Rhombenoctaëders gegen das Prisma der Grundform) $e : f = e' : f = 67^{\circ}40'$ und Neigungswinkel des letzteren $M : M' = 57^{\circ}$

$$\cos \frac{1}{2} \varphi'' = \tan 61^{\circ}30' \cdot \cot 67^{\circ}40' = 82^{\circ}13'.$$

Meine mikrogoniometrische Messung (l. c. p. 48) ergab ihn $82^{\circ}10'$. Dafs die abgeleiteten Winkel dieselbe Uebereinstimmung zeigen müssen, wie diese Grundwerthe, aus denen sie zu deduciren sind, versteht sich von selbst.

Stellen wir das Resultat schliesslich zusammen :

| Flächenneigung des | Reflexionsgoniometer | Mikrogoniometer |
|--|----------------------|--|
| | Krystall 2—3''' D. | Krystall $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{100}$ ''' D. |
| Prismas der Grundform | 57° | 57° |
| Makrodiagonaler Polkantenwinkel | 116°8' | 116°4' |
| Brachydiagonaler „ | 82°13' | 82°10' |
| Axenverhältniss a : b : c | 0,6233 : 1 : 0,5429 | 0,6241 : 1 : 0,5441 |
| Wahrscheinlicher Fehler der berechneten Winkel | 15' | 1½'. |

Das Endresultat, dafs bei *reflexionsgoniometrischer* Messung der wahrscheinliche Fehler *zehnfach* den aus meinen *mikrogoniometrischen* Bestimmungen *übersteigt*, mag paradox genug erscheinen — doch, die Thatsachen liegen vor, Jeder kann sich von der Sachlage überzeugen.

Der *Grund* ist sehr einfach : *meine* Messungsreihen sind mit ihren *wahrscheinlichsten Werthen* in die *bekannte Gauss'sche Gleichung der kleinsten Fehlerquadrate* eingeführt — in denen *Teschemacher's* muften sie sehr willkürlich als *gleichwerthig* angesehen werden. Bei *gleicher* Methode der Berechnung fallen die wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmungen wie die mittleren Fehler ganzer Messungsreihen nach *beiden goniometrischen Methoden ziemlich gleich aus*; in Betreff des Specielleren mufs ich auf meine ersterwähnte Schrift selbst verweisen *).

*) Auch in *Hamburg* ist neuerdings beim Aufgraben eines alten Kirchhofs das Tripelphosphat in Folge sehr allmäliger Bildung in ausgezeichnet schönen Krystallen gefunden worden. Ulex, der die Sache (diese Annalen 1846, Januarheft) genauer beschrieben, legt ihnen als Fossil den Namen *Struvit* bei. Beide Entdeckungen sind gleichzeitig und unabhängig von einander gemacht worden; um etwaigen etymologischen Prioritätsstreitigkeiten a priori mit der grössten Unpartheilichkeit zu begegnen, wäre es wohl das einfachste, *Guanit* und *Struvit* nach wie vor als *Tripelphosphat* zu bezeichnen. Der Compendienballast der Synonymik ist gros genug, und ob ein Düngerhaufen über oder unter der Erde fault, ist in Betreff der *blofsen Nomenclatur* der Fäulnißproducte sehr gleichgültig.