

### III. Das Wesen der Isomorphie und die Feldspathfrage.

Von Dr. Aristides Brezina.

(Fortsetzung von pag. 30.)

#### IV. Isomorphie und optisches Verhalten.

In den nachfolgenden Tabellen sind einige isomorphe Gruppen mit ihren optischen Eigenschaften zusammengestellt.

Es enthält die erste Columnne den Namen der Substanz, die zweite das Krystallsystem und den Modus; die Rubriken  $\frac{c}{a}$ , respective Axenwinkel und Rhomboederwinkel geben und zwar die erstere das Axenverhältniss für hexagonale ( $a:a:a:c$ ) und tetragonale ( $a:a:c$ ), die beiden anderen die Elemente für rhomboedrische Krystalle.

Das optische Verhalten ist genügend definirt durch den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Brechungsquotienten nach der Formel  $\mu = r + \frac{d}{\lambda^2}$  also durch die Constante  $r$ , zu deren bequemer Berechnung der Anhang I die von mir benutzten Tabellen gibt.

Für optisch einaxige Substanzen gibt die Rubrik Doppelbrechung die Abplattung oder Verlängerung des Polarisationsellipsoides, also wenn  $\xi \xi' \eta$  die Elasticitätsachsen sind.

$$\frac{\xi - \eta}{\xi} = \frac{\mu_{\varepsilon}^2 - \mu_{\omega}^2}{\mu_{\varepsilon}^2} = 1 - \left( \frac{\mu_{\omega}}{\mu_{\varepsilon}} \right)^2$$

Für optisch zweiaxige Körper kann man analoge Ausdrücke

$$\frac{b-c}{b} = \frac{\mu_c^2 - \mu_b^2}{\mu_c^2} = 1 - \left( \frac{\mu_b}{\mu_c} \right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{a-b}{b} = \frac{\mu_b^2 - \mu_a^2}{\mu_a^2} = \left( \frac{\mu_b}{\mu_a} \right)^2 - 1$$

als ungefähres Mass der Doppelbrechung benutzen.

| Substanz  | System und Modus | r      | Substanz            | System und Modus | r      |
|---|------------------|--------|---------------------|------------------|--------|
| $K_2 Sn Cl_6$ . . . . .                         | VII. 14.         | 1·6274 | KBr . . . . .       | VII. 12.         | 1·5340 |
| $(NH_4)_2 Si F_6$ . . . . .                     | .                | 1·3632 | KCl . . . . .       |                  | 1·460  |
| Ba $N_2 O_6$ . . . . .                          | VII. 14.         | 1·5470 | KJ . . . . .        |                  | 1·6235 |
| Pb $N_2 O_6$ . . . . .                          |                  | 1·7322 | $NH_4 Cl$ . . . . . |                  | 1·617  |
| $K_2 Al_2 S_4 O_{16} 24 H_2O$ .                 | VII. 14.         | 1·4424 | $NH_4 J$ . . . . .  |                  | 1·6535 |
| $(NH_4)_2 Al_2 S_4 O_{16} 24 H_2O$              |                  | 1·449  | Na Cl . . . . .     |                  | 1·5259 |
| $K_2 Fe_2 S_4 O_{16} 24 H_2O$ .                 |                  | 1·4649 |                     |                  |        |
| $(NH_4)_2 Fe_2 S_4 O_{16} 24 H_2O$              |                  | 1·4684 |                     |                  |        |
| $K_2 Al_2 Se_4 O_{16} 24 H_2O$                  |                  | 1·4657 |                     |                  |        |
| $(K, NH_4)_2 (Al, Fe)_2 S_4 O_{16} 24 H_2O$ . . |                  | 1·4549 |                     |                  |        |

| Substanz                       | System und Modus | Axenverhältniss $\frac{c}{a}$ | $\omega$ | $\varepsilon$ | Doppelbrechung |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------|----------|---------------|----------------|
| $K_2 S_2 O_8$ . . . . .        | VI. 11.          | 0·6467                        | 1·4455   | 1·4973        | + 0·0680       |
| $Rb_2 S_2 O_8$ . . . . .       |                  | 0·6307                        | 1·4472   | 1·4889        | + 0·0552       |
| Sr $S_2 O_8 4 H_2O$ . . . . .  | VI. 11.          | 1·5024                        | 1·5138   | 1·5135        | — 0·0004       |
| $P_6 S_2 O_8 4 H_2O$ . . . . . |                  | 1·5160                        | 1·6069   | 1·6280        | + 0·0258       |
| Ni Se $O_4 6 H_2O$ . . . . .   | V. 10.           | 2·6032                        | 1·5216   | 1·4959        | + 0·0347       |
| Zn Se $O_4 6 H_2O$ . . . . .   |                  | 2·6794                        | 1·5119   | 1·4878        | + 0·0327       |
| Ni S $O_4 6 H_2O$ . . . . .    |                  | 2·6961                        | 1·4962   | 1·4739        | + 0·0305       |
| $KH_2 As O_4$ . . . . .        | V. 9.            | 0·9380                        | 1·5474   | 1·5017        | — 0·0631       |
| $KH_2 P O_4$ . . . . .         |                  | 0·9391                        | 1·4955   | 1·4579        | — 0·0658       |
| $NH_4 H_2 As O_4$ . . . . .    |                  | 1·0035                        | 1·5553   | 1·5052        | — 0·0664       |
| $NH_4 H_2 P O_4$ . . . . .     |                  | 1·0076                        | 1·5088   | 1·4682        | — 0·0561       |

| Substanz   | System und Modus | Axenwinkel  | Rhomboiderwinkel | $\omega$   | $\varepsilon$   | Doppelbrechung |
|--|------------------|-------------|------------------|------------|-----------------|----------------|
| Ca CO <sub>3</sub> . . . . .                       | IV. 8.           | 101° 54' 6" | 105° 5'          | 1·6380     | 1·4769          | — 0·2409       |
| Na NO <sub>3</sub> . . . . .                       |                  | 102 48' 5"  | 106 33           | 1·5568     | 1·3303          | — 0·3694       |
| K Cd Cl <sub>2</sub> . . . . .                     | IV. 8.           | 109 38' 4"  | 120 35           | 1·5690     | 1·5691          | + 0·0001       |
| NH <sub>4</sub> Cd Cl <sub>2</sub> . . . . .       |                  | 108 59' 2"  | 118 50           | 1·5734     | 1·5737          | + 0·0004       |
| Cu Si F <sub>6</sub> 6 H <sub>2</sub> O . . . . .  | IV. 8.           | 111 33' 2"  | 125 30           | 1·3996     | 1·3987          | — 0·0013       |
| Mg Si F <sub>6</sub> 6 H <sub>2</sub> O . . . . .  |                  | 112 9' 1"   | 127 15           | 1·3371     | 1·3530          | + 0·0234       |
| Zn Si F <sub>6</sub> 6 H <sub>2</sub> O . . . . .  |                  | 112 9' 5"   | 127 16           | 1·3745     | 1·3872          | + 0·0182       |
| Ni Si F <sub>6</sub> 6 H <sub>2</sub> O . . . . .  |                  | 112 15' 4"  | 127 34           | 1·3774     | 1·3952          | + 0·0254       |
| Mg Sn Cl <sub>6</sub> 6 H <sub>2</sub> O . . . . . |                  | 112 23' 6"  | 128 0            | 1·5009     | 1·525           | + 0·0314       |
| Mn Si F <sub>6</sub> 6 H <sub>2</sub> O . . . . .  |                  | 112 30' 6"  | 128 20           | 1·3487     | 1·3656          | + 0·0246       |
|  |                  |             |                  | $\omega_D$ | $\varepsilon_D$ |                |
| Ca CO <sub>3</sub> . . . . .                       |                  |             |                  | 1·6585     | 1·4864          |                |
| Ca Mg C <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .      |                  |             |                  | 1·6817     | 1·5026          |                |

Die vorstehenden Tabellen lassen folgendes erkennen:

1. Die Refractionsconstanten isomorpher Körper sind im Allgemeinen von einander ebenso verschieden, wie die heteromorpher Substanzen.

2. Der Betrag der Doppelbrechung und ihr Sinn zeigt bei isomorphen Körpern eine gewisse Uebereinstimmung, welche jedoch geringer ist, als die Uebereinstimmung der Krystallform; in einzelnen Fällen steigt jedoch die Differenz, insbesondere in den weniger symmetrischen Krystallsystemen innerhalb derselben Gruppe stetig an bis zu vollständiger Verschiedenheit, selbst bei vollkommen analoger Zusammensetzung.

3. Die Grösse der Variation der Doppelbrechung bei Substanzen mit analogem chemischen Bau, hängt, wie schon frühere Beobachter bemerkt haben, von der grösseren oder geringeren Aehnlichkeit der einander vertretenden Bestandtheile, sowie dem Verhältniss der gemeinsamen zu den verschiedenen Bestandtheilen ab.

Daraus folgt, dass das optische Verhalten nicht vorwiegend von der Anordnung der Partikel im Krystall abhängen kann, sondern von der der Molecüle in den Partikeln, sowie eventuell von der Beschaffenheit der Molecüle selbst.

Die optische Aehnlichkeit in vielen Fällen, abhängig von dem Verhältniss der gemeinsamen zu den verschiedenen Bestandtheilen und dem Grade der Verschiedenheit der letzteren zeigt dann, dass in jenen

isomorphen Substanzen, welche eine analoge chemische Zusammensetzung besitzen, auch eine gleiche Lagerung derjenigen Theilchen vorhanden sein muss, welche das optische Verhalten bestimmen.

Um die letzteren zu ermitteln, ist es nothwendig, eine andere optische Erscheinung in Betracht zu ziehen, nämlich den somatischen Gegensatz, welcher im Vorhandensein einer Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes längs Richtungen einfacher Brechung gegeben ist.

Die *tesseralen* Krystalle können in optischer Beziehung Drehung der Polarisations-ebene ebenso wie die amorphen Substanzen oder Lösungen zeigen und in Bezug auf die Krystallform einen somatischen Gegensatz, eine Enantiomorphie, und zwar die Tetartoedrie 31.

Hier sind drei Gruppen beobachtet:

1. Substanz optisch *activ*, Krystall *inactiv*, Enantiomorphie *nicht beobachtet*. Terecampher  $C_{20} H_{32}$ . Borneocampher  $C_{20} H_{36} O_2$ .

2. Substanz *inactiv*, Krystall *inactiv*, *Enantiomorphie* in den meisten Fällen *nachgewiesen*.  $Na ClO_3 - Na BrO_3 - Na JO_3 - Na_2 Sb_2 S_4$ .  $18 H_2O - Na_2 Sb_2 Se_4$ .  $18 H_2O - Ba N_2 O_6 - Pb N_2 O_6 - Sr N_2 O_6$ .

3. Substanz *activ*, Krystall *inactiv*, *keine Enantiomorphie* beobachtet. Die Mehrzahl der tesseralen Substanzen.

Die *hexagonalen*, *tetragonalen* und *rhomboedrischen* Körper können in der Richtung ihrer optischen Axe Circularpolarisation und Drehung der Polarisations-ebene, im amorphen oder aufgelösten Zustande die letztere allein, in krystallographischer Beziehung die Enantiomorphie zeigen, welche letztere jedoch in tetragonalen Krystallen noch nicht beobachtet wurde.

Im hexagonalen Systeme sind folgende Fälle nachgewiesen:

1. Substanz optisch *activ*, Krystall *inactiv*, *keine Enantiomorphie* beobachtet. Menthol  $C_{20} H_{40} O_2$  — Campher  $C_{20} H_{32} O_2$  — Patchouli-Campher  $C_{30} H_{56} O_2$ .

2. Substanz *inactiv*, Krystall *activ*, *Enantiomorphie* in den meisten Fällen beobachtet. Quarz — Benzil — Maticostearopten —  $K S O_3$  —  $Rb SO_3$  —  $Pb S_2 O_6$   $4 H_2O$  —  $Sr S_2 O_6$   $4 H_2O$  —  $Ca S_2 O_6$   $4 H_2O$  — Zinnober.

3. Substanz *inactiv*, Krystall *inactiv*, *keine Enantiomorphie*. Die Mehrzahl der hexagonalen Substanzen.

Die *tetragonalen* Krystalle bilden drei Gruppen:

1. Lösung *activ*, Krystall *activ*. Strychninsulfat.

2. Lösung *inactiv*, Krystalle *activ*. Schwefelsaures Aetyldiamin.

3. Lösung *inactiv*, Krystall *inactiv*. Die überwiegende Mehrzahl der tetragonalen Substanzen.

Unter den optisch zweiaxigen Körpern, deren innerer Bau das Auftreten einer Circularpolarisation überhaupt nicht zuzulassen scheint, zeigen die *prismatischen* und *monoklinen* wiederum drei Gruppen:

1. Lösung *activ*, *Enantiomorphie*. Tartramid, Weinsäure, Rohrzucker.

2. Lösung *inactiv*, *Enantiomorphie*  $Mg Cr O_4$   $7 H_2O$  —  $Mg S O_4$   $7 H_2 O$ .

3. Lösung *inactiv*, *keine Enantiomorphie*. Die meisten prismatischen und monoklinen Krystalle.

Nachdem ein somatischer Gegensatz durch keine der Anordnungsweisen 1—14 der Partikel im Krystalle hervorgebracht werden kann, und dieser somatische Gegensatz, wie aus den obigen Gruppen hervorgeht, entweder im Molecül oder im Partikel allein oder in beiden zugleich, durch Drehung der Polarisationsebene sich äussern kann, so zeigt sich darin der gleichzeitige Einfluss der 2. und 3. Anordnungsweise auf die optischen Eigenschaften.

Nun wissen wir aber, dass wie schon unsere Definition von Isomorphie auf die Meroedrie keinerlei Rücksicht nahm, so auch die anderweitig stets als vollkommen isomorph angesehenen Substanzen von einander häufig in ihrer Symmetrie abweichen; Belege hiefür sind:

|               |        |                           |  |
|---------------|--------|---------------------------|--|
| Calcit . . .  | IV. 8. | $\xi = 101^{\circ} 54' 6$ | holoedrisch rhomboedrisch              |
| Dolomit . . . | IV. 8. | $\xi = 102^{\circ} 38' 2$ | rhomboedrische Hemiedrie <sup>1)</sup> |
| Hämatit . . . | IV. 8. | $\xi = 85^{\circ} 42'$    | holoedrisch rhomboedrisch              |
| Itmenit . . . | IV. 8. | $\xi = 85^{\circ} 8'$     | rhomboedrische Hemiedrie.              |

In vielen anderen Fällen ist eine ähnliche Abweichung angedeutet; ich führe nur die obigen an, wo die höher symmetrische Substanz so flächenreich und so genau untersucht ist, dass ihre Symmetrie mit der erreichbaren Wahrscheinlichkeit feststeht; mit Sicherheit lässt sich eine untere Gränze allerdings niemals angeben.

Die optische Aehnlichkeit chemisch analoger, isomorpher Substanzen verschiedener Symmetrie, wie sie durch Calcit und Dolomit dargeboten wird, ist, wenn sie sich auch in anderen Fällen vorfindet, eine sehr auffällige Erscheinung; immerhin liesse sie sich in der Weise vorstellen, dass etwa die geringere Symmetrie der einen Substanz durch eine sehr kleine Abweichung der Stellung der Molecüle im Partikel erzeugt wird, welche Abweichung genügen mag, um Meroedrie oder Verschiedenheit der Aetzfiguren hervorzubringen, aber zu schwach ist, um die Verhältnisse der Doppelbrechung in namhaftem Masse zu alteriren.

In jedem Falle werden wir genöthigt sein, die Brechungsquotienten, also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes auf die Anordnungsweise der Atome zurückzuführen.

Und da wir oben geschlossen haben, dass diejenigen Theilchen, deren Anordnungsweise in den nächst höheren Complexen noch auf die optischen Constanten einwirken, für isomorphe Substanzen analoger Zusammensetzung gleich gelagert sind, so ergibt sich uns somit: isomorphe Körper analoger chemischer Zusammensetzung haben analoge Anordnung der Atome und Molecüle.

---

<sup>1)</sup> Diese Meroedrie des Dolomites wird auch durch die Aetzfiguren bestätigt, worüber unten ausführlicheres. Haushofer, Asterismus und Brewster'sche Lichtfiguren. München 1869. In meiner Arbeit über die tetartosymmetrische Abtheilung des hexagonalen Krystallsystemes, Wiener akademische Sitzungsberichte (1) LX 891, habe ich die Aetzfiguren des Dolomits nach v. Kobell als holoedrisch angeführt, was hiermit berichtigt wird.

## V. Isothermen und Ausdehnungscoefficienten.

Die Curven der Ausbreitung gleicher Temperatur an einer Krystallfläche sind Ellipsen, welche sich als die Durchschnitte der betreffenden Krystallfläche mit einem für denselben Krystall constanten Ellipsoide erweisen.

Es folgt daraus, <sup>1)</sup> dass dieses Ellipsoid für tesserale Krystalle eine Kugel, für hexagonale, tetragonale und rhomboedrische ein Rotationsellipsoid, für prismatische, monokline und triklin eine dreiaxige Ellipse ist, dessen drei Hauptschnitte in prismatischen Krystallen mit den drei Symmetrieebenen, dessen einer Hauptschnitt im monoklinen System mit der einzigen Symmetrieebene coincidiren und dessen Lage gegen die räumlichen Elemente im triklinen Systeme gar keiner Bedingung unterliegt.

In der folgenden Zusammenstellung sind dieselben Bezeichnungen wie in der für die Brechungsconstanten angewendet, die thermische Ellipticität einaxiger Substanzen ist die Grösse

$$e = \frac{\xi - \eta}{\xi} = 1 - \frac{\eta}{\xi}$$

wenn  $\frac{\eta}{\xi}$  das Verhältniss des Ausbreitungsradius längs der Hauptaxe zu dem senkrecht zu derselben bedeutet; je nachdem  $e$  positiv oder negativ ist, unterscheiden wir thermisch positive oder negative Substanzen, entgegen der Bezeichnung von Grailich <sup>2)</sup> und v. Lang <sup>3)</sup>, welche für Wärmeleitung ein allen anderen Symbolen entgegengesetztes anwenden.

Das Mass der optischen Doppelbrechung findet sich zum Vergleiches beigelegt.

Die isomorphe Gruppe  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2 \text{O}_3$ , Bi, Sb gehört unter die anomalen Substanzen, deren Spaltbarkeit nicht im Einklange mit ihren Reticularrichtungen steht; es lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, ob diese Substanzen hexagonal oder rhomboedrisch sind, obwohl die letztere Annahme die wahrscheinlichere ist; im ersteren Falle müsste Spaltbarkeit nach einer Hälfte einer meroedrischen Gestalt angenommen werden; bei dieser Gruppe sind der Rhomboederwinkel und die Spaltbarkeit als kristallographische Definition angegeben.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Nothwendigkeit dieser Folgerung vgl. v. Lang, Krystallographic, pag. 138—145 und Brezina, Entwicklung der Hauptsätze der Krystallographic. Diese Mittheilungen 1872, pag. 27—35.

<sup>2)</sup> Grailich, Miller's Lehrbuch der Krystallographic, übersetzt von Grailich, Wien, 1856, pag. 320.

<sup>3)</sup> v. Lang, Wien. Akad. Sitzungsberichte (2) LIV. 163.

| Substanz  | System<br>und<br>Modus | $\frac{c}{a}$ | therm.<br>Ellipt. | Doppel-<br>brechung |
|---|------------------------|---------------|-------------------|---------------------|
| Apatit . . . . .  | VI. 11.                | 0·7346        | — 0·04            | —                   |
| Pyromorphit . . . . .   |                        | 0·7362        | — 0·03            | —                   |
| Ca S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 4 H <sub>2</sub> O . . . . .             | VI. 11.                | 1·500         | — 0·050           | —                   |
| P <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 4 H <sub>2</sub> O . . . . . |                        | 1·516         | + 0·014           | + 0·0258            |
| Calomel Hg Cl <sub>2</sub> . . . . .                                      | V. 10.                 | 2·437         | — 0·32            | +                   |
| Anatas Ti O <sub>2</sub> . . . . .  |                        | 2·513         | +                 | — 0·0156            |
| Si Zr O <sub>4</sub> . . . . .  | V. 9.                  | 0·9056        | — 0·11            | +                   |
| Ti O <sub>2</sub> . . . . .   |                        | 0·9110        | — 0·25            | +                   |
| Sn O <sub>2</sub> . . . . .   |                        | 0·9509        | — 0·27            | +                   |
| KH <sub>2</sub> As O <sub>4</sub> . . . . .                               | V. 9.                  | 0·9380        | + 0·12            | — 0·0631            |
| KH <sub>2</sub> P O <sub>4</sub> . . . . .                                |                        | 0·9391        | + 0·17            | — 0·0658            |
| NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> As O <sub>4</sub> . . . . .                |                        | 1·0035        | + 0·16            | — 0·0664            |
| NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> P O <sub>4</sub> . . . . .                 |                        | 1·0076        | + 0·12            | — 0·0561            |

| Substanz   | System<br>und<br>Modus | Axen-<br>winkel | therm.<br>Ellipt. | Doppel-<br>brechung |
|--|------------------------|-----------------|-------------------|---------------------|
| Ca C O <sub>3</sub> . . . . .                                | IV. 8.                 | 101 54·6        | — 0·095           | — 0·2409            |
| (Ca Mg) C O <sub>3</sub> . . . . .                           |                        | 102 38·2        | + 0·048           | —                   |
| Fe C O <sub>3</sub> . . . . .                                |                        | 103 4·5         | + 0·082           | —                   |
| (Mg Fe) CO <sub>3</sub> . . . . .                            |                        | 103 12·7        | + 0·061           | —                   |
| Mg CO <sub>3</sub> . . . . .                                 |                        | 103 21·5        | + 0·065           | —                   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Cd Cl <sub>6</sub> . . . . . | IV. 8.                 | 108 59·2        | — 0·0             | + 0·0004            |
| K <sub>4</sub> Cd Cl <sub>6</sub> . . . . .                  |                        | 109 38·4        | — 0·07            | + 0·0001            |

| Substanz                       | Rhomboeder-<br>Winkel | Spaltbarkeit  | Therm.<br>Ellipt. | Doppel-<br>brechung |
|--------------------------------|-----------------------|---|-------------------|---------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 86° 4'                | (100) (111)   | — 0·11            | —                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 86° 10'               | (111) (100)—(110)   | + 0·09            |                     |
| Sb                             | 87° 35'               | (111) (212) (110)—(100) (11 $\bar{1}$ )<br>—(10 $\bar{1}$ ) | + 0·37            |                     |
| Bi                             | 87° 40'               | (111)—(110)—(100) (11 $\bar{1}$ )                           | +                 |                     |

Die obigen Zalen lassen erkennen, dass zunächst zwischen der Anordnung der Partikel und der Spaltbarkeit einerseits, und der Temperatureausbreitungs - Constante andererseits, kein directer Zusammenhang besteht; die Zalen verhalten sich ganz ähnlich denen für Doppelbrechung; auch die gleichzeitige Verschiedenheit des thermischen und optischen Charakters bei einigen isomorphen Substanzen lässt eine Beziehung zwischen diesen Constanten, eine Zurückführbarkeit auf dieselbe Anordnungsweise, nämlich die der Atome annehmen.

Die Ausdehnungscoefficienten der Krystalle nach verschiedenen Richtungen sind nur für eine geringere Anzahl Krystalle bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, ohne jedoch irgend eine Beziehung bei isomorphen Substanzen erkennen zu lassen; da alle bisherigen Ausdehnungsformeln rein empirische sind und ihre wechselnde Form zeigt, dass ihr Bau auch nicht entfernt der wahren Gleichung sich nähert, wäre es überflüssig, irgend einen, dem Mass der Doppelbrechung oder dem der thermischen Ellipticität entsprechenden Ausdruck zu berechnen.

## VI. Magnetische Richtkraft.

Die Masse eines Krystalles, unabhängig von der Richtung in demselben, wird von einem Magneten entweder angezogen oder abgestossen, wonach die Krystalle in para- und diamagnetische zerfallen; die in einem Krystalle nach den verschiedenen Richtungen ungleich grosse magnetische Wirkung besteht wiederum aus zwei wesentlich verschiedenen Componenten.

Der überwiegende Theil derselben lässt sich, wie Plücker <sup>1)</sup> gezeigt hat, auf die Wirkung eines Ellipsoides zurückführen, das sich ganz ähnlich wie das optische Polarisationsellipsoid verhält; in Fällen in welchen zufolge dieser Componente gar keine Einwirkung statt haben dürfte, haben Knoblauch und Tyndall <sup>2)</sup> eine wenn auch

<sup>1)</sup> Plücker, Phil. Trans. 1858. 543.

<sup>2)</sup> Knoblauch und Tyndall, Pogg. Ann. LXXIX. 233.

schwache, doch ganz entschiedene und in einem Sinne auftretende magnetische Wirkung constatirt.

Es wurden von demselben elf Kalkspathvarietäten untersucht; davon waren

Varietät 1 — 5 diamagnetisch,  
6 — 11 paramagnetisch.

Daraus wurden kreisrunde Scheiben geschnitten, welche an einem verticalen zu ihrer Fläche senkrechten Faden aufgehängt, in der Horizontalebene um eine verticale Axe schwingen konnten.

Von allen elf Varietäten stellten sich nun Scheiben parallel der Basis (111) im magnetischen Felde so ein, dass eine der Tracen der Grundrhomboederflächen (Spaltungsebenen), also eine der Linien  $[01\bar{1}]$   $[\bar{1}01]$   $[1\bar{1}0]$  äquatorial stand.

Der auf ein Ellipsoid zurückführbare Theil der magnetischen Wirkung gibt in diesem Falle keine Componente, weil das Ellipsoid in rhomboedriscen Krystallen ein Rotationsellipsoid ist, dessen Kreischnitt mit der Basis (111) coincidirt; in dieser Basis sind somit alle Richtungen äquivalent.

In allen übrigen untersuchten Fällen, bei denen die Componente der andern, auf ein Ellipsoid zurückführbaren Wirkung nicht verschwand, stellten sich, dieser überwiegenden Kraft entsprechend, dia- und paramagnetische Varietäten entgegengesetzt ein, und zwar immer so, dass die kräftigste Wirkung längs der optischen Axe entfiel; wenn also in dem Schema  $(abc)$  ohne Rücksicht auf dia- oder paramagnetische Natur  $a > b > c$  die Reihenfolge der Stärke der Einwirkung ausdrückt, so besitzen alle untersuchten Varietäten das Schema  $(cca)$  und zwar:

Var. 1—5,  $\delta$   $(cca)$ . Var. 6—11  $\pi$   $(cca)$ .

Es stellen sich nämlich

Scheiben parallel einer Spaltungsebene (100) mit der Richtung der kurzen Diagonale oder  $[011]$  äquatorial in Varietät 1—5 und axial in Varietät 6—11.

Beliebige, der optischen Axe parallele Scheiben  $(h.k.h + k)$  mit der Richtung der optischen Axe oder  $[111]$  äquatorial in Varietät 1—5 und axial in Varietät 6—11.

Bezüglich der von der krystallographischen Werthigkeit abhängigen magnetischen Wirkung lässt sich keine weitere Schlussfolgerung ziehen, da dieselbe nur für eine einzige Substanz beobachtet ist.

Für den auf ein Ellipsoid zurückführbaren Theil der magnetischen Wirkung stellen sich gewisse Beziehungen zur Isomorphie heraus, die in der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich sind.

|  |                            |                     |                            |
|--|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| Arsen  |                            | $\pi$ (cca)         | $\delta$ (aac)             |
| Eisenglanz   |                            | $\pi$ (cca)         |                            |
| Antimon  |                            | $\delta$ (cca)      | $\delta$ (aac)             |
| Wismut   |                            |                     | $\delta$ (aac)             |
| Calcit   | $\delta$ (cca) $\pi$ (cca) | $\delta$ (aac) ?    | $\pi$ (aac) ?              |
| Na NO <sub>3</sub>   | $\delta$ (cca)             |                     |                            |
| Siderit  | $\pi$ (cca)                |                     |                            |
| Mg CO <sub>3</sub>   | $\pi$ (cca)                |                     |                            |
| Zirkon   |                            | $\pi$ (cca)         |                            |
| Zinnstein  |                            |                     | $\pi$ (acc) $\delta$ (aac) |
| Ba SO <sub>4</sub>   | III. 4                     | 0·8146 : 1 : 1·3127 | $\delta$ (acb)             |
| Sr SO <sub>4</sub>   |                            | 0·7790 : 1 : 1·2753 | $\delta$ (acb)             |
| K Na C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> · 4 H <sub>2</sub> O               | III. 4.                    | 0·8317 : 1 : 0·4296 | $\delta$ (acb)             |
| Nn <sub>4</sub> Na C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> · 4 H <sub>2</sub> O |                            | 0·8233 : 1 : 0·4200 | $\delta$ (acb)             |
| Zn SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  | III. 6.                    | 1 : 0·9804 : 0·5651 | $\delta$ (cba)             |
| Ni SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  |                            | 1 : 0·9815 : 0·5656 | $\pi$ (cba) $\pi$ (cab)    |
| Mg SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  |                            | 1 : 0·9901 : 0·5709 | $\delta$ (cba)             |
| Mg Cr O <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  |                            | 1 : 0·9901 : 0·5735 | $\delta$ (abc)             |
| Mg Cd <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> · 12 H <sub>2</sub> O                             | III. 6.                    | 1 : 0·9460 : 0·3040 | $\delta$ (bac) $\pi$ (bac) |
| Ni Cd <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> · 12 H <sub>2</sub> O                             |                            | 1 : 0·9126 : 0·3431 | $\pi$ (bac)                |
| Co Cd <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> · 12 H <sub>2</sub> O                             |                            | 1 : 0·9126 : 0·3431 | $\pi$ (bac)                |

Diese Beobachtungen lassen bezüglich des durch Ellipsoide darstellbaren Theiles der magnetischen Wirkung genau dasselbe Verhalten erkennen, welches das Polarisationsellipsoid, sowie dasjenige für Wärmeleitung gezeigt haben; keine directe Beziehung zur Anordnung der Partikel im Krystall, respective zur Spaltbarkeit, immerhin jedoch eine gewisse Annäherung bei isomorphen Verbindungen, wenigstens in den meisten Fällen, so dass hier wie bei der Wärmeleitung der Schluss mit Wahrscheinlichkeit gestattet ist, dass die magnetische Wirkung auf der Anordnung der Atome beruht.

## VII. Auflösungserscheinungen.

Wirkt ein Lösungsmittel in gleichmässiger Vertheilung während einer sehr kurzen Zeit auf eine Krystallfläche ein, so entstehen in den meisten Fällen viele sehr kleine Vertiefungen, die sogenannten *Aetzfiguren*.

Die Orientirung und Beschaffenheit solcher Aetzfiguren kann entweder mittelst des Mikroskopes direct wahrgenommen oder in indirecter Weise durch Interferenz und Beugung insofern dargestellt werden, als alle einzelnen Aetzfiguren untereinander congruent und gleich orientirt sind.

Lässt man das Lösungsmittel in einem continuirlichen Strahl senkrecht gegen die Krystallfläche während längerer oder kürzerer Zeit ausströmen, so entstehen bei einem bestimmten von der Löslichkeit abhängigen Ausströmungsdruck grössere Figuren, welche durch mehr oder weniger scharfe Ränder von der übrigen, umgebenden geätzten Fläche getrennt sind, die von Exner<sup>1)</sup> aufgefundenen und beschriebenen *Lösungsfiguren*.

Die Aetzfiguren, deren Gestalt mit wechselnder Temperatur, Concentration der Lösung und Dauer der Einwirkung ausserordentlich veränderlich ist, folgen zumeist in ihrer Symmetrie einer jeden am Krystalle wahrnehmbaren Meroedrie; es ist bisher kein Fall bekannt, wo eine bezüglich ihrer Aetzfiguren untersuchte Substanz eine sonst auftretende Meroedrie nicht auch in diesen Erscheinungen gezeigt hätte.

Damit ist sofort nachgewiesen, dass alle Anordnungsweisen auf die Aetzfiguren Einfluss haben, dass dieselben also von der Anordnung der Atome abhängen. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dass isomorphe Substanzen, deren abweichende Bestandtheile einander chemisch nahe verwandt sind, unter sonst gleichen Umständen auch ähnliche Aetzfiguren zeigen.

Die Exner'schen Lösungsfiguren sind bisher an wenigen Substanzen dargestellt, doch ist mit Sicherheit die Abwesenheit einer directen Abhängigkeit von der Anordnung der Partikel im Krystalle,

<sup>1)</sup> Exner, Wien. Akad. Sitzungsab. (2). LXIX. 6.

respective von der Spaltbarkeit erwiesen. Auch die Meroedrie wurde in den bisher untersuchten Fällen als vollkommen einflusslos befunden; die Symmetrie der Lösungsfiguren war die der betreffenden Krystall-systeme.

### Zusammenstellung der früheren Schlüsse.

1. Unter der Annahme der atomistischen Hypothese ergibt die Gleichheit des physikalischen Verhaltens der Krystalle längs parallelen Geraden an verschiedenen räumlichen Stellen die gleichmässige Anordnung der Partikel im ganzen Krystall.

2. Das Princip der gleichmässigen Anordnung ergibt als einzig mögliche Anordnungsweisen der Partikel 14, nach ihrer Symmetrie in 7 Klassen — Krystall-systeme — zerfallende Modus.

3. Unter der Annahme, dass die Flächen kleinster Reticulardichte die häufigsten und ausgedehntesten sind, lässt sich die Anordnungsweise für die einzelnen Substanzen bis auf eine absolute Constante berechnen.

4. Die häufige und gesetzmässige Abweichung der Symmetrie der Flächenaustheilung und Beschaffenheit von der des Modus, zu welchem eine Substanz vermöge ihrer räumlichen Elemente gehört, beweist die Existenz einer eigenen Symmetrie der Partikel oder die Zusammensetzung der Partikel aus getrennten Theilchen, Molecülen.

5. Das Vorhandensein somatischer Gegensätze, welche durch die Anordnung der Partikel in den Krystallen nicht hervorgebracht werden können, in dreierlei Formen: an den Krystallen einer Substanz allein, an ihren Partikeln — in Lösung oder Schmelzfluss — allein, oder in beiden zugleich, beweist die Existenz einer eigenen Symmetrie der Molecüle oder die Zusammensetzung der Molecüle aus getrennten Theilchen, Atomen.

6. Substanzen mit gleichem Modus, aber verschiedenen räumlichen Elementen sind häufig durch viele Zwischenglieder mit einander verbunden, so dass die Möglichkeit anzunehmen ist, dass mit fortschreitender Zahl der untersuchten Substanzen alle einem Modus angehörigen Körper mit einander durch unmerkliche Uebergänge verbunden sein werden.

7. In einer solchen Reihe sind jedoch gewisse Kerne vorhanden, um welche sich eine grössere Anzahl von Körpern dicht aneinanderschliesst, deren räumliche Elemente so nahestehende numerische Werthe besitzen, dass sich die Formen der einen Substanz auf die Axen der andern beziehen lassen.

8. Alle einander so nahestehenden Glieder eines solchen Kernes nennen wir isomorph; den ganzen Kern eine isomorphe Gruppe; die räumlichen Elemente einer isomorphen Gruppe nähern sich meist einem Gränz- (nicht Mittel-) Werth, welcher durch Quadratwurzeln aus den niedrigsten ganzen Zahlen charakterisirt ist.

9. Sehr häufig besitzen isomorphe Körper eine ähnliche chemische Zusammensetzung, indem ein Theil ihrer Bestandtheile nach Substanz und Anzahl der Molecüle gleich und die übrigbleibenden ungleichen Bestandtheile in beiden Substanzen in gleicher Molecularzahl vorkommen; wir sagen von den letzteren, dass sie einander isomorph vertreten; es zeigt sich, dass sich gewisse Elemente oder Atomgruppen, Radicale, sehr häufig vertreten, andere weniger oft, wieder andere gar nicht, ohne dass sich zwischen diesen Fällen völlig scharfe Gränzen ziehen lassen. Isomorphe Substanzen der ersten Art sind z. B. Ba SO<sub>4</sub> und Sr SO<sub>4</sub>. Zuweilen haben isomorphe Körper keinen Bestandtheil gemeinsam, aber sie bestehen je aus gleichen Mengen solcher Substanzen, welche einander häufig isomorph vertreten und gleiche chemische Valenz besitzen. (K<sub>2</sub> Si F<sub>6</sub> und [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub> Sn Cl<sub>6</sub>); es vertreten sich ferner Elemente verschiedener Valenz bei gleicher Molecularzahl und gleicher Sättigung ( $\overset{\text{II}}{\text{Mg}} \overset{\text{IV}}{\text{Si}} \overset{\text{I}}{\text{F}}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} - \overset{\text{II}}{\text{Mg}} \overset{\text{V}}{\text{Nb}} \overset{\text{I}}{\text{F}}_5 \overset{\text{II}}{\text{O}}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} - \overset{\text{II}}{\text{Mg}} \overset{\text{VI}}{\text{W}} \overset{\text{I}}{\text{F}}_4 \overset{\text{II}}{\text{O}}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), welcher Fall durch Annahme der Vertretung von Atomgruppen die dann gleichwerthig sein können, auf die beiden ersten zurückführbar ist; und endlich finden sich isomorphe Körper, welche keinerlei Analogie in ihrer chemischen Zusammensetzung mehr besitzen (Zn CO<sub>3</sub> und Ag<sub>6</sub> As<sub>2</sub> S<sub>6</sub> oder Zr Si O<sub>4</sub> und Y<sub>3</sub> P<sub>2</sub> O<sub>8</sub>).

10. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle geht die Spaltbarkeit der Krystalle nach der oder den Flächen kleinster Reticulardichte. In einigen wenigen anomalen Substanzen stimmen Spaltbarkeit, räumliche Elemente, Flächenhäufigkeit und Flächenausdehnung nicht mit einander überein.

11. In zweiter und dritter Linie hängen Austheilung, Häufigkeit und Ausdehnung der Flächen von der Anordnung der Molecüle in den Partikeln und der Atome in den Molecülen ab, wie schon aus dem Vorhandensein der Meroedrien überhaupt (siehe Punkt 4) und der Enantiomorphie, bei gleichzeitiger Existenz anderer somatischer Gegensätze (Punkt 5) hervorgeht.

12. Die Härte nach einer auf einer Fläche gelegenen Richtung ist innerhalb der Beobachtungsfehler nur abhängig von der Lage und Güte der Spaltungsebenen und einer für alle Richtungen eines Krystalls constanten Grösse. Das Verhältniss der Güten zweier ungleichwerthiger Spaltungsebenen steht in keiner einfachen Beziehung zu dem Verhältniss ihrer Reticulardichten.

13. Die Erscheinungen des Lichtes in Krystallen konnten (Punkt 5) nur durch die Existenz dreier Anordnungsweisen, der Partikel, der Molecüle und der Atome, erklärt werden, woraus sich die Zurückführung dieser Erscheinungen auf die innerste jener Anordnungsweisen, die der Atome, ergab.

14. Die grössere oder geringere Näherung der Brechungsconstante isomorpher Körper je nach der Aehnlichkeit der einander vertretenden Elemente und je nach dem Verhältnisse zwischen gemeinsamen und verschiedenen chemischen Bestandtheilen bewies, dass analog zusammengesetzte isomorphe Körper gleiche Anordnung der Atome im Molecül besitzen.

15. Die Abweichung in der Symmetrie analog zusammengesetzter isomorpher Substanzen bei gleichzeitiger Näherung der Brechungsconstanten lässt vermuthen, dass eine solche Abweichung durch eine sehr geringe, aber symmetrisch ungleiche Verschiedenheit in der Anordnung der Molecüle in den Partikeln hervorgebracht wird.

16. Die Curven der Ausbreitung einer gleichen Temperatur auf Krystallflächen sind Ellipsen, welche sich als Durchschnitte der betreffenden Fläche mit einem für den ganzen Krystall constanten Ellipsoide darstellen lassen. Die Vergleichung der thermischen Ellipticität isomorpher Substanzen zeigt die Abwesenheit einer directen Beziehung zu der Anordnung der Partikel im Krystalle, dagegen eine grosse Analogie mit dem optischen Polarisationsellipsoide, so dass mit grosser Wahrscheinlichkeit die nach verschiedenen Richtungen ungleiche Wärmeleitung auf die Anordnung der Atome bezogen werden kann.

17. Die Ausdehnungscoefficienten der Krystalle nach verschiedenen Richtungen lassen für isomorphe Substanzen keinerlei Gesetzmässigkeit ersehen.

18. Die magnetische Richtkraft erscheint als aus zwei Componenten zusammengesetzt, wovon die bei Weitem überwiegende sich auf die Wirkung eines Ellipsoides zurückführen lässt und für eine Substanz in den meisten Fällen bezüglich der Orientirung der Grössenfolge constant erscheint, wemgleich der para- oder diamagnetische Charakter je nach oft unbedeutenden Beimengungen sich ändert; und einem zweiten, mit der krystallographischen Werthigkeit einer Richtung sich ändernden Theil, dessen Orientirung von der Aenderung des para- oder diamagnetischen Charakters unabhängig ist.

19. Der auf die Wirkung eines Ellipsoides zurückführbare Theil der magnetischen Richtkraft zeigt bei isomorphen Substanzen dieselben Beziehungen wie das optische Polarisationsellipsoid und das der Ausbreitung gleicher Temperaturen und kann somit ebenfalls mit Wahrscheinlichkeit auf die Anordnung der Atome zurückgeführt werden.

20. Die durch die gleichmässige, kurze Einwirkung eines Lösungsmittels auf eine Krystallfläche erzeugten Aetzfiguren wiederholen in ihrer Symmetrie alle symmetrischen Abweichungen der Meroedrien von der Symmetrie der betreffenden Krystallsysteme, woraus ihre Abhängigkeit von der Anordnung der Atome hervorgeht; wenn sie unter sonst gleichen Umständen an solchen isomorphen Substanzen erzeugt werden, deren abweichende Bestandtheile einander chemisch nahe stehen, sind sie meist ähnlich. Die durch senkrechte Ausströmung eines Lösungsmittels gegen eine Krystallfläche erzeugten Exner'schen Lösungsfiguren lassen sich nicht durch die Anordnung der Partikel respective die Spaltbarkeit, erklären, sind jedoch in den bisher untersuchten Fällen von der Meroedrie unabhängig, sondern folgen der Symmetrie des Krystallsystemes.

## Anhang I.

Berechnung der Refraktions- und Dispersionsconstante.

Sind für zwei Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die zugehörigen Brechungsquotienten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  bekannt, so gibt die Formel

$$\mu_n = r + \frac{d}{\lambda_n^2}$$

die Werthe der Constanten

$$r = \mu_1 - (\mu_2 - \mu_1) \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2} = \mu_1 - U \Delta \mu$$

$$d = (\mu_2 - \mu_1) \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2} = V \Delta \mu.$$

Die Constanten U und V sind angegeben für die Combinationen der Wellenlängen B C D E F G<sup>1</sup> H untereinander und derer von Li Na Tl andererseits. Unter V ist die Grösse  $V \cdot 10,000.000 = V \cdot 10^7$  angeführt.

|   |        |       |       |                 |                 |
|---|--------|-------|-------|-----------------|-----------------|
|   | BC     | BD    | BE    | BF              | BG <sup>1</sup> |
| U | 10.520 | 2.796 | 1.432 | 1.004           | 0.665           |
| V | 4966   | 1321  | 674   | 474             | 314             |
|   | BH     | CD    | CE    | CF              | CG <sup>1</sup> |
| U | 0.502  | 4.171 | 1.815 | 1.216           | 0.778           |
| V | 237    | 1798  | 782   | 524             | 335             |
|   | CH     | DE    | DF    | DG <sup>1</sup> | DH              |
| U | 0.576  | 3.982 | 2.128 | 1.185           | 0.830           |
| V | 249    | 1.385 | 740   | 412             | 289             |

|   | EF    | EG <sup>1</sup> | EH    | FG <sup>1</sup> | FII   |
|---|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| U | 5·721 | 2·112           | 1·311 | 3·932           | 1·999 |
| V | 1590  | 587             | 357   | 930             | 473   |

  

|   | G <sup>1</sup> H | Li Na | Li Tl | Na Tl |  |
|---|------------------|-------|-------|-------|--|
| U | 5·099            | 4·414 | 2·751 | 5·711 |  |
| V | 962              | 1535  | 787   | 1635  |  |

(Der Schluss, die isomorphen Mischungen und die Feldspathgruppe betreffend, erscheint im nächsten Heft.)