

## Ueber krystallisirtes Zinn.

Von **Heinrich Baron v. Foullon.**

Mit 2 Holzschnitten und einer Tafel (Nr. VII).

Das in jeder Richtung merkwürdige Element, Zinn, besitzt bekanntlich unter anderen auch die Fähigkeit, in mehreren allotropen Zuständen auftreten zu können. Rammelsberg hat in einer Zusammenstellung<sup>1)</sup> drei Modificationen angeführt: 1. graues Zinn, welches zuerst Fritzsche<sup>2)</sup> in St. Petersburg, später Oudemans<sup>3)</sup> und Wiedemann<sup>4)</sup> beobachteten. A. Schertel<sup>5)</sup> hat an solchem aus dem Freiburger Dom stammendem das specifische Gewicht mit 5·781—5·809 gefunden, während an Fritzsche's Proben früher Rammelsberg irrthümlich 7·195 bestimmte<sup>6)</sup>. 2. Galvanisch Gefälltes. Dieses ist leicht in Krystallen zu erhalten und wurde schon 1843 von Miller untersucht<sup>7)</sup>. Es ist tetragonal und besitzt nach ihm ein specifisches Gewicht von 7·178. Trechmann<sup>8)</sup> gibt 7·136. Rammelsberg bestimmte einmal 7·143—7·166 (a. a. O., 1870, S. 725), neuerlich 6·969

<sup>1)</sup> „Ueber molekulare Erscheinungen am Zinn und Zink.“ Monatsber. der königl. preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1881. (Aus dem Jahre 1880.) S. 225—230.

<sup>2)</sup> „Ueber eigenthümlich modificirtes Zinn.“ Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 2, 1869, S. 112—113. In der Sitzung am 25. October wurden Proben theilweise krystallisirten Zinnes vorgelegt, S. 540—541. Später folgte ein ausführlicher Bericht: „Ueber einen eigenthümlichen Molekularzustand des Zinnes.“ Mém. de l'Acad. d. St-Petersb., Sér. VII, Bd. XV, 1870, Heft 5, S. 1—8, 1 Taf. Bei Rammelsberg im unter<sup>1)</sup> citirten Aufsätze steht irrthümlich Sér. VIII.

<sup>3)</sup> Institut 1872, S. 142. Citat nach J. B. über die Fortsch. d. Ch. für 1872, S. 256.

<sup>4)</sup> Wiedemann's Ann. d. Phys. u. Chem., Bd. 2, 1877, S. 304.

<sup>5)</sup> „Einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinnes.“ Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge, B. 19, 1879, S. 322—326.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 3, 1870, S. 725.

<sup>7)</sup> „On the form of crystals of tin.“ Phil. Mag. Bd. 22, 1843, S. 263—265, und Poggendorff's Ann., Bd. 58, 1843, S. 660—662. Die Figuren in Rammelsberg's Handbuch der krystall. physik. Chem., 1891, B. I, S. 144, sind nach Miller copirt, wobei der Kantenparallelismus vielfach verloren gegangen ist, wodurch natürlicherweise auch sonstige Unrichtigkeiten entstanden sind.

<sup>8)</sup> „On a probably dimorphous form of Tin.“ Min. Mag. a. Journ. of the Min. Soc. Bd. III, 1860, S. 186—191, darin S. 188 das specifische Gewicht.

(a. a. O. 1881, S. 228). 3. Zuvor geschmolzenes Zinn. Seine Krystallform war bisher unbekannt, sein specifisches Gewicht wurde wiederholt bestimmt, so fand Rammelsberg (a. a. O., 1881. S. 229) im Mittel 7·2795 (Grenzwerthe 7·243 und 7·309), Miller 7·293 u. s. w. Im Jahre 1879 beobachtete Trechmann<sup>1)</sup> eine rhombische Modification des Zinnes, welche von Rammelsberg (a. a. O. 1881. S. 230) mit folgenden Worten abgethan wird: „Er hält sie für eine neue Form des Zinnes und behauptet, sie beständen (die Krystalle) aus fast reinem Zinn. Allein ihre Verhalten vor dem Löthrohr sprechen dagegen und lassen der Vermuthung Raum, dass sie eine Wolframlegirung seien.“

Hierauf möchte ich mir nur zu bemerken erlauben, dass nach Rammelsberg's eigener Beobachtung (a. a. O. 1881. S. 229) sich z. B. von gewöhnlichem Zinn in sehr feinen Körnern in Salzsäure 4% lösten, während von galvanisch gefälltem in gleicher Zeit unter sonst gleichen Bedingungen 47% ! gelöst wurden. Freilich kommt dabei die nicht gleiche Oberflächengröße beider in Betracht. Gegen diese Differenz in der Löslichkeit zweier Aggregationsformen einer Substanz (denn dass es zwei allotrope Modificationen sind, erscheint, wie ich zeigen werde, keineswegs ausgemacht) verschwindet das etwas verschiedene Verhalten vor dem Löthrohre zweier wirklicher allotroper Zustände wohl völlig. Als ich meine eigenen Beobachtungen über das rhombische Zinn<sup>2)</sup> veröffentlichte, war mir oben citirte Bemerkung noch unbekannt, ich hatte es daher unterlassen, die chemische Zusammensetzung meines Materiales in den Vordergrund zu stellen, sondern beschränkte mich (S. 240) auf die Angabe der geringfügigen Beimengungen von Eisen, Kupfer und Kohlenstoff. Bei der vorliegenden Arbeit bot sich die willkommene Gelegenheit, diese Angelegenheit vorzunehmen. Da der von Rammelsberg gegen Trechmann und Collins, welcher letzterer Trechmann's Material chemisch untersuchte, erhobene Verdacht indirect auch mich treffen musste und ich nicht Richter in eigener Sache sein wollte, ersuchte ich Herrn A. Cobenzl, derzeit Assistent der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungs-Anstalt in Wiesbaden, eine qualitative Analyse meines Materiales vornehmen zu wollen, welche Bitte der Genannte bereitwilligst erfüllte, wofür ich ihm verbindlichst danke. Die Wahl fiel auf Herrn Cobenzl, weil dieser sich hier in Wien sehr eingehend mit der Trennung der Wolframsäure beschäftigt hat<sup>3)</sup> und mir so die geeignetste Persönlichkeit zu sein schien, namentlich in der Richtung der vermutheten „Wolframlegirung“ eine entscheidende Untersuchung durchzuführen. Zuzufolge seiner freundlichen Mittheilung konnte er gar kein Wolfram nachweisen, sondern nur Kupfer in deutlicher Menge, neben wenig Eisen, es ist somit mein Untersuchungsergebniss vollkommen bestätigt und Rammelsberg's Vermuthung widerlegt.

<sup>1)</sup> Siehe Citat 2. Ein Auszug in Groth's Zeitschr. für Krystallogr. etc. B. V., 1881, S. 625.

<sup>2)</sup> „Ueber krystallisiertes Zinn.“ Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1881, S. 237—244.

<sup>3)</sup> „Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen“ etc. Sitz.-Ber. der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 83, 1881, Abth. II, S. 742—748.

Schon gelegentlich meiner Untersuchung der rhombischen Modification des Zinnes hatte ich versucht, Krystalle aus dem Schmelzflusse zu erhalten. Ich verfuhr hiebei nach derselben Methode, die man sonst beim Schwefel mit sicherem Erfolge anwendet, hier waren aber die erhaltenen Producte absolut unbestimmbare Skelette, an denen ausserdem vielfach gelppte, granalienartige Tröpfchen hafteten. Herrn Professor J. J. Pohl war es jedoch schon vor mehreren Jahren nach zahlreichen Versuchen gelungen, auf gleichem Wege Krystalle darzustellen, und hat er mir diese freundlichst zur Untersuchung überlassen, wofür ich ihm hier bestens danke.

Eine zweite Serie von Krystallisationsproducten verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Th. Schuchardt in Görlitz und eine Anzahl prächtiger Gebilde von derselben Entstehung Herrn Chemiker J. S w a t y. Beiden Herren spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

### Pohl'sches Material.

Das von Herrn Professor Pohl dargestellte Material besteht ausschliesslich aus Krystallgruppen, innerhalb welcher selten fast ganz frei ausgebildete Individuen vorkommen. Es soll dasselbe hier zuerst behandelt werden, weil ich ein besonderes Gewicht darauf lege, diese aus dem Schmelzflusse unter verschiedenen Umständen hervorgegangenen Producte getrennt zu beschreiben. Das specifische Gewicht bestimmte Herr Professor Pohl mit 7.196 bei  $16.5^{\circ}$  Celsius, ich werde unten darauf noch zurückkommen. Ausgegangen wurde von reinstem Bancazinn.

Die fast frei ausgebildeten Krystalle bilden kleine rechtwinkelige Blättchen, deren grösste Dimension nach einer Rechteckseite kaum je ein Millimeter Länge erreicht. Ihre Dicke übersteigt nie die eines stärkeren Zeichenpapierses, nichtsdestoweniger herrscht in der Ebene der grössten Entwicklung ein bedeutender Flächenreichtum, der jedoch, wie schon ein flüchtiger Blick lehrt, nur von wenigen Formen in oscillatorischer Wiederholung herrührt. Fast ausschliesslich ist es eine Pyramide, deren Flächen oft stufenförmig hintereinander liegen, zum Zusammenstoss aller vier oberen oder unteren Pyramidenflächen in einer Spitze kommt es nur äusserst selten, gewöhnlich sind es drei, die diese bilden. Die Figur 1, Taf. VII, stellt ein solches Blättchen im Grundrisse, die Figur 1 a einen Querschnitt in zwanzigfacher Vergrösserung dar, wobei jedoch zu bemerken ist, dass nur ein Theil des Details wiedergegeben erscheint, denn durch die weit häufigere oscillatorische Wiederholung erscheinen einzelne Partien so vielfach gestreift, dass erst 60—80fache Vergrösserung den Flächencharakter der Streifung kenntlich macht. Natürlich sind nicht zwei dieser Blättchen einander gleich, bald werden sie von einer Rippe durchzogen, welche mehr weniger in der Mitte des Individuums die grösste Höhe erreicht, welches also hier am dicksten ist, wie dies Fig. 1 a darstellt, bald sind sie gegen die Mitte zu napfartig vertieft. Auch entspricht in der Art der Ausbildung die eine Seite nicht immer der Gegenseite, wenn dies auch im grossen Ganzen meist der Fall ist. In der Regel zeigen die frei ausgebildeten Ecken keine Abstumpfung, manchmal eine ungleich vertheilte (wie in

der Figur dargestellt), und nur in einem Falle wurde eine solche aller vier Ecken beobachtet.

Die erste Betrachtung lässt die Uebereinstimmung dieser Form mit der von Miller<sup>1)</sup> bekannt gemachten tetragonalen sofort erkennen. Miller erhielt seine Krystalle durch galvanische Ausscheidung auf nassem Wege, es kann also die tetragonale Form sowohl durch Reduction aus Lösungen, als auch aus dem Schmelzflusse erhalten werden.

Der Habitus der Krystalle aus dem Schmelzflusse ist ein anderer als jener, welche durch galvanische Fällung oder durch Reduction einer Zinnchlorürlösung erhalten werden. Die ersteren bilden achtseitige Prismen<sup>2)</sup> mit Abstumpfungen, die letzteren zeigen, wenigstens in mir vorliegenden Proben, eine ganz eigenthümliche Ausbildung, auf die ich noch kurz zurückkommen werde. Jene aus dem Schmelzflusse erhaltenen werden fast ausschliesslich von der Grundpyramide gebildet, (101) tritt schon selten auf, (100) und (110) wurden an frei ausgebildeten einfachen Krystallen nur einmal beobachtet. In gewissen Krystallstöcken spielen jedoch (101) und (011) eine grössere Rolle, (110) erscheint bei Zwillingkrystallen. Andere Flächen, die einige Male beobachtet wurden, sind in Einzelkrystallen und Gruppen nicht genau bestimmbar. Während ferner nach Miller durch galvanische Fällung häufig Zwillinge erhalten werden, einfache Individuen bei der Reduction aus Zinnchlorürlösung nur sehr selten vorzukommen scheinen, die Zwillinge also geradezu die Regel bilden, sind solche bei der Darstellung der Krystalle aus dem Schmelzflusse nach der Methode, wie man sie zur Erhaltung von Schwefelkrystallen im Schmelztiegel anwendet, nicht beobachtet worden.

Die Kanten am grössten Umfange der Blättchen sind sehr scharf, nur die rechtwinkeligen Ecken zeigen öfter eine leichte Abschmelzung, oder doch eine Rundung, welche auf solche schliessen lässt. Der stumpfe Pyramidenwinkel ist an direct zusammenstossenden Flächen leider nicht messbar, sondern müssen immer solche gewählt werden, zwischen denen eine ganze Reihe von eingeschalteten Flächen liegt.

Zur Bestätigung der Uebereinstimmung der von Miller untersuchten Formen und den vorliegenden seien die Resultate meiner Messungen angeführt, von denen schon a priori nach der Beschaffenheit des Materiales keine vollständige Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen erwartet werden konnte. Eine nähere Vergleichung der durch Messung erhaltenen Werthe mit gleichen von Miller ist unmöglich, weil dieser nur die berechneten angibt. Viele Flächen geben zwei Bildergruppen, die bei verschiedenen Individuen 2—5° auseinanderliegen, doch lassen sich fast immer auf den verschiedenen Flächen die zusammengehörigen Reflexe durch Helligkeitsunterschiede von den anderen, eigenthümliche Formen u. s. w. finden. Die Messungen wurden mit dem

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Miller spricht sich über den Habitus der von ihm untersuchten Krystalle nicht näher aus. Rammelsberg sagt in seinem Handbuche der krystall. physik. Chemie, Abtheil. I, 1881, Seite 144 bei Zinn: „Diese aus Zinnchlorür durch Reduction oder den elektrischen Strom gebildeten Krystalle sind dünne achtseitige Prismen.“ Ich habe Zinnkrystalle von verschiedenen Reductionen in Händen gehabt, eine säulenförmige Ausbildung mit vorwaltendem (110) oder (100) habe ich nicht beobachtet.

Březina-Schneider'schen Goniometer ausgeführt<sup>1)</sup>, welches sich hiezu äusserst zweckdienlich erwies.

An zwei Individuen, von welchen das mit II bezeichnete jenes der Figur 1 ist, wurden an der beschränkten Anzahl messbarer Flächen folgende Winkelwerthe beobachtet:

	I	II	von Miller berechnet
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	39° 24'	— — . .	39° 35'
111 : 11 $\bar{1}$	122° 55'	122° 51' <sup>2)</sup> .	122° 47'
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	122° 46'	— — .	— —
101 : $\bar{1}0\bar{1}$	— —	42° 12'	42° 11'
101 : 100	— —	69° 17'	68° 54' 30"

Es sind hier nicht jene Werthe angeführt, welche mit den berechneten die beste Uebereinstimmung ergaben, sondern die Messungsergebnisse, welche von den bestausgebildeten Individuen und den reinsten Bildern stammen. Der stumpfe Pyramidenwinkel gab niemals mit dem berechneten von 57° 13' eine Uebereinstimmung, die gefundenen schwanken zwischen 58° 43' und 59° 12', was wohl in der Natur der Ausbildung der Krystalle liegt, denn auch die Gegenflächen geben Winkel bis 182° 8'.

Obwohl das gesammte krystallisirte Material von einer Operation herrührt, so zeigt sich in der Gruppierung der Individuen in den einzelnen Krystallcomplexen doch eine wesentliche Verschiedenheit und können vier Arten beobachtet werden, von welchen zwei sich der Menge nach ziemlich das Gleichgewicht halten und zwei selten sind. Leider existiren über den Ort der Entstehung der einzelnen keine Aufzeichnungen, es darf aber doch mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass jede Gruppe in bestimmten Zonen entstanden ist.

Am häufigsten ist jene Art der Gruppierung, wie sie Fig. 2 in doppelter natürlicher Grösse darstellt. Es sind lanzettförmige dünne Blättchen mit äusserst feiner Spitze, deutlicher Streifung, die in der Mitte der Längsrichtung unter einem ebenen Winkel zusammenstossen, der von 90° kaum merkbar verschieden ist. Die einzelnen, von links und rechts aussen kommenden Streifen, Kanten entsprechend, stossen selten in einem Punkte zusammen (*bb* in der Fig.), sondern alterniren. Selten erscheinen grössere, meist partialflächige Individuen halbeingewachsen (*a* in der Fig.) oder vollkommener ausgebildete aufgewachsen. Der Querschnitt nimmt ungefähr den Verlauf wie die unter Fig. 2 *a* gezeichnete Linie andeutet.

Unter dem Mikroskope lässt sich der Bau dieser Gruppen deutlich erkennen. Von der Mittellinie *AA* Fig. 2 *b*, Taf. VII (ein mittlerer Theil des Blättchens der Fig. 2 in circa 100maliger Vergrösserung) gehen nach links und rechts die Kantenlinien der sich schneidenden Flächen (111) : ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) : ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) aus, sie bilden den Scheitel der Erhebungen und sind mit + bezeichnet. Da sich die Pyramiden in paralleler Lage oftmals wiederholen, so folgt selbstverständlich auf jede

<sup>1)</sup> Siehe dieses Heft des Jahrbuches, Seite 321.

<sup>2)</sup> Mittel aus zwei Werthen von 123° 10' und 122° 82', die je einer Bildgruppe angehören.

Erhebungsscheitellinie eine Berührungslinie grösster Depression, die mit — bezeichnet ist. Die Pyramidenflächen verlaufen aber nicht continuirlich von + zu —, sondern sind im Verflachen zahlreiche Rückschläge vorhanden, d. h. es sind z. B. in der Pyramidenfläche (111) zahlreiche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) eingeschaltet und umgekehrt. Ausserdem treten sehr häufig Abstufungen durch (011) auf, wie dies bei *aa* angezeigt erscheint. Fast ebenso häufig sieht man (101), wie dies bei *bb* gezeichnet ist. Beide Complicationen sind in der Figur sonst weggelassen, sie bewirken auch in dem Theile *AB BA* eine Art verticaler<sup>1)</sup> und horizontaler Streifung, die neben jener unter 45°, welche durch die Schnittlinien und die Reflexe der Pyramidenflächen hervorgerufen wird, immer noch deutlich hervortritt, namentlich dort, wo beide Flächen schmal ausgebildet sind, was meist der Fall ist.

Von grösserem Interesse ist die Randpartie zwischen *BC CB*. In den beobachteten Fällen beträgt sie ungefähr den fünften Theil der Breite von *AB*, sie ist der Deutlichkeit halber in der Figur breiter gehalten. Betrachtet man jene Partie, in welcher ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) vorwaltet, so sieht man, dass diese Fläche durch (011) abgegrenzt wird. Jener Theil, der zunächst der +-Kante liegt, ist am längsten, ragt also am weitesten nach rechts, jeder folgende ist etwas kürzer, zieht sich demnach um ein Geringes zurück, gegen links. In der Fortsetzung nach rechts bildet nun (011) einen Abfall, in welchen sich ( $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ ) als Rückschlag wiederholt einfügt. An jene Partien, in welchen (111) vorwaltet, schliesst sich nach rechts (101) an, mit den entsprechenden Rückschlägen durch ( $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ ), die mit ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) correspondiren. Die Schnittlinie sämmtlicher (111): (101) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ): ( $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ ) verlaufen geradlinig. Die (101) correspondiren mit (011) und die ( $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ ) mit ( $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ ), so dass zu dem stufenförmigen Verlauf auch noch ein solcher im regelmässigen Zick-Zack hinzutritt. Der unmittelbare Rand (*CC*) ist ziemlich scharf begrenzt und trotz seines treppenförmigen Verlaufes von recht gleichmässiger Dicke, weil sich auf der Unterseite, wenigstens annähernd, parallel die Gegenflächen ausgebildet haben.

Der mittlere Zusammenstoss der Flächen und Kanten erfolgt nur ganz ausnahmsweise so, dass links und rechts gleich breite, im selben Sinne einfallende Flächen liegen, als würde ein Individuum durch die ganze Breite des Blättchens setzen (zwischen *m* und *m* in der Figur). Meist sind die links und rechts liegenden Flächen von ungleicher Ausdehnung und fallen demnach auch mit Flächen, die im entgegengesetzten Sinne geneigt sind, zusammen. Die Erhebungsscheitellinien und die der Depression liegen im linken und rechten Theile oft weit ab von einander. Ab und zu schiebt sich auch hier zwischen die Pyramidenflächen (011) oder ( $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ ) ein. Auffallenderweise findet man den einen Theil, links oder rechts, sehr oft, um nicht zu sagen in der Regel, weit vollkommener ausgebildet, als den anderen. Es sind hier die Rückschläge viel seltener, die einzelnen Pyramiden verlaufen also

<sup>1)</sup> Nach dem Verlaufe der Contouren der (011) möchte man im ersten Momente vermuthen, dass eine schiefe Streifung wahrnehmbar werden sollte. Versinnlicht man sich aber die Lage der Fläche (011) im Raume und den hiedurch bewirkten Reflex, so ist es sofort klar, dass die Streifung vertical erscheinen muss. Dasselbe gilt natürlich von der Randpartie.

continuirlicher und sind breiter. Auch eingewachsene vierflächige Pyramiden und ziemlich vollständig entwickelte aufgewachsene kommen häufig vor. In den breiten Pyramidenflächen zeigt sich dann auch hie und da ein Rückschlag beschränkter Ausdehnung.

Die untereinander eine parallele Lage einnehmenden  $\alpha$ -Axen der Individuen liegen, wie man insbesondere aus dem Querschnitte entnehmen kann, nicht in derselben Horizontalebene, sondern von rückwärts (der Anwachsstelle) nach vorwärts (der Spitze) gerechnet in immer höher liegenden solchen, so dass, während die  $c$ -Axen aller Individuen parallel und zur Horizontalebene senkrecht stehen, die Längserstreckung des ganzen federförmigen Krystallstockes eine schräg gegen die Spitze aufwärts gehende Richtung hat. Die Summe der Breite aller (111), dem Verfläachen nach gemessen, ist demnach erheblich grösser, als jene sämmtlicher ( $\bar{1}\bar{1}1$ ).

Weit einfacher gestalten sich die Verhältnisse bei der zweiten, häufig vorkommenden Gruppierungsart, wie sie Figur 3 in dreifacher natürlicher Grösse darstellt. Vom Anschlusspunkte, der im unteren Theile der Figur liegt, haben sich die Individuen in paralleler Stellung nach auf-, respective vorwärts aneinander gereiht, nahezu so wie in Figur 2, nur liegen die  $\alpha$ -Axen nahezu in derselben Horizontalebene. Auch hier kann man einen durch eine Mittelnahrt getrennten rechten und linken Theil deutlich unterscheiden, am obersten Ende ist ein Individuum fast frei ausgebildet. Während nun im vorbeschriebenen Falle die gegenüberliegenden Pyramidenflächen, also zum Beispiel (111):( $\bar{1}\bar{1}1$ ), zu weit überwiegender, ja herrschender Entwicklung gelangten, treten hier die benachbarten, zum Beispiel (111):( $\bar{1}\bar{1}1$ ), dominirend auf und verleihen der Gruppe ihren Charakter. Nur an der Mittelnahrt kommen (011), ( $0\bar{1}1$ ), (111) und ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) vor, letztere beide selten, sonst gewahrt man keine anderen Flächen.

Die dritte Gruppierungsart, welche im quantitativen Verhältnisse gegen die früheren selten ist und welche die frei ausgebildeten Individuen bot, welche zu den Messungen dienten, ist in vier- bis fünffacher Vergrößerung in Figur 4 dargestellt. Dünne Blättchen, die an dem der Anwachsstelle entgegengesetzten Ende die spitze Pyramidenkante und eine auf die Längsentwicklung vorwiegend senkrecht verlaufende Streifung zeigen, sind in der Randpartie stellenweise entsprechend der genannten Streifung tiefer eingekerbt und hie und da treten die Individuen in der gezeichneten Weise frei auf. Vorwiegend sind sie wieder in paralleler Stellung angeordnet und so geneigt, dass die eine Pyramidenfläche nahe horizontal liegt.

Während im zweiten beschriebenen Falle eine der  $\alpha$ -Axen eine der Wachstumsrichtung, entsprechend der Längsentwicklung, genau, im ersten Falle genähert parallele Stellung besitzt, bilden hier die  $\alpha$ -Axen mit dieser Richtung Winkel von 45 Grad, wenn man sich die  $c$ -Axe senkrecht gestellt denkt. Von der Anwachsstelle (rechts in der Figur) ausgehend würde die  $c$ -Axe in ihrem positiven Theile dieser zufallen, wenn man die glänzende und von kleinen Tröpfchen bedeckte Seite der Blättchen als obere annimmt. Die Verzerrung der Krystalle erfolgt ausschliesslich in der Richtung des fortschreitenden Wachstums.

Die einzelnen Individuen sind in der Regel durch einen kleinen Zwischenraum getrennt, manchmal liegen sie unmittelbar aneinander, lassen sich aber leicht trennen, sind also nicht verwachsen. Seitlich haften sie an dem lamellar entwickelten Theile meist nur schwach an einer Stelle, manchmal, namentlich am Vordertheil verdickt sich dieser, ausnahmsweise setzen zwei solche lamellare Theile übereinander fort, wie dies in Figur 4 a rechts gezeichnet ist. Es wurde auch eine solche Gruppe beobachtet, in welcher alle frei ausgebildeten Individuen an der inneren Unterseite durch sehr breit entwickelte (011) in der Weise abgestumpft werden, dass sich ihre obere Trace als Diagonale durch jedes Individuum zieht; es bilden diese dann natürlich keine Quadrate oder Rechtecke mehr, sondern Dreiecke. In diesem Falle haften die Krystalle mit ihrer oberen rechten Spitze an dem lamellaren Theile und dessen Streifung entspricht der Fortsetzung der Pyramidenflächen der Krystalle.

Unregelmässig orientirte Individuen, wie sie im Mitteltheile der Figur 4 angezeigt sind, erscheinen nur sehr selten.

Die blättchenförmige, vierte Ausbildungsweise nach (110) wurde hier nur einmal beobachtet. Bei Krystallen, die durch Reduction aus Zinnchlorürlösung erhalten werden, soll sie häufig vorkommen, bei den mir zu Gebot stehenden Materialien gleicher Provenienz konnte ich sie in ausgedehnterer Menge nicht wiederfinden. Es scheint mir nicht ausgeschlossen, dass da eine Verwechslung mit Pyramidenflächen bei Zwillingkrystallen vorliegt, die freilich ohne Messungen als solche gar nicht kenntlich sind. Wie Figur 5 (in zehnfacher natürlicher Vergrößerung) zeigt, ist (110) sehr in die Breite gezogen und oben durch (111) abgestumpft, welche Pyramidenfläche nur einseitig auftritt, hinter ihr folgt sofort wieder  $(\bar{1}\bar{1}0)$ . Der ebene Winkel zwischen der links schief abschneidenden Trace und der oberen Kante (111) :  $(\bar{1}\bar{1}1)$  wurde mit circa  $27^\circ$  gemessen (statt  $28^\circ 36' 30''$ ), rührt also wohl von einer linienförmig ausgebildeten Fläche der Zone (110) :  $(\bar{1}\bar{1}1)$  her. Der unterste Theil ist nochmals abgestumpft, wahrscheinlich durch (031), und dahinter liegen weitere zwei Flächen, die annähernd ihrer gemessenen Lage nach  $(\bar{1}\bar{1}1)$  und  $3\bar{3}1$  sein dürften. Das Blättchen ist kaum  $\frac{1}{20}$  Millimeter dick <sup>1)</sup>.

Derlei verzerrte Individuen liegen nun parallel (110) vielfach übereinander, so dass die Gruppe eine Dicke von circa  $\frac{1}{2}$  Millimeter bei  $1\frac{1}{3}$  Millimeter Breite und 1 Centimeter Länge erhält. Nach dem Abheben der oberen Individuen wurden solche sichtbar, bei denen (111) beiderseits breiter entwickelt und je parallel  $(\bar{1}\bar{1}1)$  und  $(\bar{1}\bar{1}1)$  vielfach gestreift ist.

<sup>1)</sup> Ich führe die Messungen nicht an, weil sie keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können. Einerseits ist es unmöglich, mit dem dünnen Blättchen zu manipuliren, ohne es zu verbiegen, andererseits sind die Flächen ausser (110) und (111) sehr schmal und die Bilder so schwach, dass man ihre Einstellung nur schätzungsweise bewerkstelligen kann. Der angeführte Winkelwerth und der von (110) : (111) gemessene lassen jedoch bezüglich der Identificirung der Verzerrung keinen Zweifel, noch weniger die unten angeführten gestreiften Individuen.



### Schuchardt'sches Material.

Jenes Material, welches ich der Güte der Herren Dr. Schuchardt und Swaty verdanke, besteht weit vorwiegend aus Krystallstöcken, frei ausgebildete Individuen sind selten auf ersteren aufgewachsen. Die Krystallisation erfolgte in einem grösseren Hohlraume, der sich aus unbekannter Veranlassung in einer bedeutenden Menge geschmolzen gewesenen und ausgegossenen Zinnes bildete. Beim Zerschlagen des erstarrten Kuchens fanden sich zahlreiche Blättchen und massigere Krystallgruppen, von welchen mir Herr Dr. Schuchardt mit bekannter Liberalität den grösseren Theil behufs Auswahl zur Verfügung stellte <sup>1)</sup>.

Die auffallendsten Gruppen sind baumförmige Gebilde mit einem Hauptstamme und rund um diesen vertheilten Aesten. Ein solches Exemplar besitzt eine Höhe von circa 3 Centimeter und 1 Centimeter grössten Durchmesser. Leider haben diese zarten, reizend schönen Complexe durch den Transport sehr gelitten. Es lässt sich nur noch constatiren, dass der Hauptstamm aus einer federbartartigen Gruppe besteht, von welcher sich in der Ebene ihrer grössten Breite ähnliche unter 45° gegen die Richtung der Längsentwicklung abzweigen. Aber auch in anderen Richtungen sind sie gewachsen. Der Anschluss an den Hauptstamm ist durch ein sehr dünnes Stück hergestellt, welches so vielfach geknickt und gebogen wurde, dass auf eine genauere und sichere Beobachtung leider verzichtet werden muss.

Von den Gruppierungsarten sei jene zuerst hervorgehoben, welche mit der in vorstehender Beschreibung zuerst behandelten, wenigstens im Principe, vollkommen übereinstimmt. Während sie dort wohl die häufigste war, tritt sie hier der Menge nach etwas zurück, wenigstens sind die Gebilde dieser Art in viel geringerer Länge und Breite bei grösserer Dicke entwickelt als die zweiten, später zu beschreibenden, immer aber in weit grösseren Dimensionen, als in dem Materiale des Herrn Professors Pohl. Ein solcher Krystallstock z. B. hat eine Länge von circa 1.75 Centimeter, die grösste Breite an einer Stelle beträgt 7 Millimeter, sonst 3—4 Millimeter bei durchschnittlich 1 Millimeter Dicke. Die Mittelnaht ist nicht im ganzen Verlaufe ausgesprochen, doch hie und da vorhanden, in den meisten Fällen setzen die Individuen durch die ganze Breite, wie dies in Fig. 2 b bei *mm* dargestellt wurde. Auch schieben sich vielfach etwas anders orientirte Partien ein. Die oben beschriebene Randausbildung ist hier kaum angedeutet, gewiss würde man die an ihrer Stelle erscheinende Streifung nicht zu enträthseln wissen, hätte man nicht das obige Vorbild. Gewöhnlich schliesst sich unmittelbar an die in oscillatorischer Wiederholung treppenförmig übereinander geschichteten Pyramiden (010) als gut spiegelnde gleichmässige Begrenzungsfläche an, setzt an einzelnen Stellen durch die ganze Dicke der Gruppe bis zur Gegenseite fort und ist dann auch in der Längsrichtung der Gruppe wenig unterbrochen. An mehreren

<sup>1)</sup> Eine kleinere Partie war bereits abgegeben, doch dürfte unter dieser kaum eine Gruppierungsart vorhanden gewesen sein, die nicht in der mir zu Gebot stehenden vertreten wäre.

Stellen erkennt man durch das Vorhandensein einer verhältnissmässig breiten Kluft parallel der Ebene der  $\alpha$ -Axen, dass zwei Gruppen übereinander liegen. Demgemäss zeigen die beiden breiten Seiten keine correspondirende Ausbildung. (110) erscheint auch hier nicht einmal andeutungsweise.

Ein Theil des Materials sieht beim ersten Anblicke wie stark zerlappte Granalien aus. Die nähere Besichtigung lässt aber erkennen, dass sie nichts anderes als sehr vielfach verbogene und zusammengerollte Stöcke sind, in welchen Blättchen nach der eben beschriebenen Gruppierungsart das Gerüste bilden, auf dem vielfach frei ausgebildete Individuen aufsitzen, die wieder unter sich verwachsen sind. Durch den Wechsel in der Ausdehnung der einzelnen Flächen entstehen mannigfache Ausbildungsweisen dieser Gruppierungsart, die oft erst nach einigem Studium als hieher gehörig erkannt werden können. So verlockend es nun auch ist, diesem Thema zu folgen, so muss dessen weitere Ausföhrung denn doch unterbleiben, erstens weil kein neues Princip hervortritt, und zweitens um die Figuren, ohne welche die Beschreibung sehr langathmig werden müsste, nicht unnützlich zu häufen. Die aufgewachsenen Individuen werden zum Schlusse beschrieben werden.

Es lassen sich nun noch zwei weitere Gruppierungsarten unterscheiden, wovon aber nur die eine rein zur Entwicklung gelangt, in einer anderen Reihe von Gebilden kommen beide nebeneinander vor, eine jedoch ganz untergeordnet. Bei beiden Arten der Aneinanderreihung liegen die  $\alpha$ -Axen in einer Horizontalebene, der Unterschied besteht nur darin, dass in einem Falle die  $\alpha$ -Axen mit der Wachstumsrichtung parallel, im anderen gegen diese um  $45^\circ$  nach links und rechts geneigt erscheinen. Beide Arten können je zwei Unterabtheilungen bilden, je nachdem bei den oscillatorisch wiederkehrenden Pyramiden zwei gegenüber- oder zwei anliegende Flächen zu weit vorwärtender Entwicklung gelangen.

Die eine Gruppierungsart präsentirt sich in zweierlei Gebilden. Die einen sind staniolartige Streifen und Blättchen, die einen Sammetspiegel besitzen. Sie sind in sehr verschiedenen Dimensionen entwickelt, z. B.  $5 \times 0.4$  Centimeter,  $2.5 \times 0.6$  Centimeter u. s. w., ohne dass eine merkbare Aenderung in der Dicke einträte. Alle besitzen eine ausgesprochene Mittellaht, die sehr geradlinig und scharf verläuft und für das unbewaffnete Auge als Rinne erscheint. Von dieser Mittellaht setzen ebensolche scheinbare Rinnen an den verschiedensten Stellen nach links und rechts fort. Niemals schliessen sie sich direct an die Mittellaht an, sondern treten erst in einer kleinen Entfernung von dieser auf, machen in der Regel einen mehr weniger grossen Bogen, um dann weiter senkrecht auf die Hauptnaht zu verlaufen. In der Figur 6 sind auffallende Beispiele gewählt, so im rechten unteren Theile derselben zwei Fälle, wo fast die ganze Naht im Bogen verläuft, links ein Fall, wo sich diese senkrechten Nähte sehr nahe nebeneinander häufen, die eine sehr stark verschiedene Länge besitzen. Die Umgrenzung verläuft in rechtwinkelig begrenzten Zähnen, die hie und da im ausspringenden, seltener im einspringenden Winkel gerundet sind. Zwischen den Rändern und den oben beschriebenen Nähten tritt eine äusserst feine, mit freiem Auge kaum wahrnehmbare Streifung auf, die den sammetartigen Spiegel bewirkt.

Betrachtet man derlei Blättchen unter dem Mikroskope, so wird der Bau derselben sofort klar. Die scheinbar Rinnen bildenden Nähte sind durchaus keine solchen, sondern aneinandergereihte Pyramiden mit nach aufwärts gerichteter Spitze. In der Regel stossen alle vier Flächen in einer Spitze zusammen, wie dies in Figur 6 a dargestellt ist, seltener sind zwei Flächen vorwaltend entwickelt und bilden dann eine unter  $45^\circ$  verlaufende Kante. Es ist also dasselbe Gruppierungsprincip, welches oben als zweiter Fall beschrieben worden ist, jedoch wie weiter gezeigt werden wird, die andere Unterabtheilung, indem dort die beiden anliegenden, hier die beiden gegenüberliegenden Pyramidenflächen zur vorwaltenden Ausbildung gelangten. Die Pyramiden sind sehr regelmässig hintereinander angereiht, so dass die Kante zwischen  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , beziehungsweise  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  auf verhältnissmässig weite Strecken in einer geraden Linie verläuft; Umbrüche, wie in der Figur einer dargestellt, sind ziemlich selten. Auch die allgemeine Breite dieser Reihen ist eine ziemlich regelmässige, circa 0.03 Millimeter, selten erreicht sie das Maximum von 0.048 oder das Minimum von 0.024 Millimeter. Durch die Art der Aneinanderreihung ist es selbstredend bedingt, dass in der Richtung derselben die Individuen breiter als lang erscheinen, weil sie sich gegenseitig abstumpfen. Ganz ebenso beschaffen sind die Horizontalreihen. Von den Verticalen aus gehen nach rechts und links unter  $45^\circ$  die Streifungen aus, welche durch die jeweilig vorherrschende Entwicklung von  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , respective von  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  und  $(111)$  bedingt ist. Der Anschluss an die vierflächig ausgebildeten Pyramiden erfolgt entweder durch directe Anlehnung oder durch Einfügung einer dritten Pyramidenfläche. Beide Fälle sind in der Figur 6 a gezeichnet. Local ist das Eine oder Andere vorherrschend.

In diesen parallelopipedisch entwickelten Pyramidentheilen fügen sich ab und zu die beiden anderen Flächen (ein rechts in der Figur), wo dies häufiger geschieht, macht sich die Tendenz zur Bildung einer horizontalen Naht geltend, die denn auch thatsächlich hie und da eintritt, wie dies in der Figur (links) ersichtlich gemacht erscheint, nur liegt die Entwicklung weiter vom Hauptstamme ab, als dies in der Zeichnung, lediglich der Raumersparniss wegen, dargestellt ist. Von diesem Seitenstamm zweigen dann die parallelopipedisch ausgebildeten Pyramiden in gleicher Weise ab, wie vom Hauptstamme, es müssen also die einen senkrecht auf den anderen stehen, wie dies in den Figuren 6 und 6 a gezeichnet ist.

Es finden nun auch die im Bogen verlaufenden Nähte ihre leichte Erklärung. Wenn zum Beispiele bei einem nach links verlaufenden Seitenstamme die Flächen  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  auf eine weitere Erstreckung immer breiter entwickelt sind als  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , so ist klar, dass der Seitenast im Bogen verlaufen wird. Je nach dem Verhältnisse der Entwicklung der genannten Flächenpaare wird der Bogen kleiner oder grösser und braucht es endlich gar nicht zum senkrechten Verlauf gegen den Hauptstamm zu kommen. Wie aus den Figuren ersichtlich, befindet sich der Winkel von  $135^\circ$  zwischen Hauptstamm und den parallelopipedisch entwickelten Pyramiden gegen die Anwachsstelle zu, jener von  $45^\circ$  in der Wachstumsrichtung, also wie bei der Gruppierungsart, wo die Individuen staffelförmig übereinander lagern.

Der zweite mögliche Fall: die vorherrschende Ausbildung der anliegenden Pyramidenflächen, wie dies am erstbeschriebenen Materiale so häufig vorkommt, scheint hier gar nicht zur Ausbildung gelangt zu sein, sie lässt sich aber nicht selten in der zweiten Art der Gebilde beobachten, die nach demselben Gruppierungsprincipe aufgebaut sind, sich von den eben beschriebenen aber merklich unterscheiden. Es sind keine einfachen, staniolartigen Blättchen mehr, sondern massiger ausgebildete speerartige Gebilde, die ausnahmslos in grösserer Zahl zu ausnehmend schönen Complexen verwachsen sind. Figur 7 stellt einen solchen in natürlicher Grösse dar. Die einzelnen Krystallstöcke bestehen wieder aus oscillatorisch wiederholten Pyramiden, aber gewissermassen in umgekehrter Ordnung, indem gegen die Enden zu, also in der Wachstumsrichtung der Winkel von  $135^\circ$ , jener von  $45^\circ$  gegen die Anwachsstelle zu liegt. Im mittleren Theile dieser einzelnen, kaum je 1 Centimeter Länge erreichenden Gruppen sind die Pyramiden auch häufig mit vier Flächen entwickelt, von denen dann meist zwei anliegende bedeutend grösser sind, wodurch eine auf die Längsentwicklung der Stöcke senkrechte Streifung hervorgerufen wird. Hie und da, namentlich wo der Umschlag von der unter  $45^\circ$  verlaufenden Streifung in die von  $90^\circ$  stattfindet, treten an einzelnen Individuen auch die Flächen (331) und (301) oder (031) auf.

Die meisten dieser Stöcke liegen nahezu in einer Horizontalebene, greifen aber etwas übereinander, was durch die Ausbildung der Gegenseite, die wieder von den Pyramiden begrenzt ist, ermöglicht wird. Die später gebildeten liegen so mit einem Theile unter den früher entstandenen, und die Mehrzahl stossen in einer nicht sehr geradlinig verlaufenden Mittelnaht zusammen, mit der sie einen Winkel von  $45^\circ$  bilden, welcher gegen die Anwachsstelle zu liegt. Nur ausnahmsweise sind derlei Stöcke parallel miteinander in einer Horizontalebene verwachsen, sie stehen dann senkrecht gegen die Mittelnaht, wie dies links unten in dem Seitenaste der Figur 7 dargestellt ist.

In einzelnen dieser Stöcke kommen ganz untergeordnet auch solche vor, welche nach der dritten Gruppierungsart angeordnet, d. h. wo die  $a$ -Axen gegen die Wachstumsrichtung um  $45^\circ$  geneigt sind. Auch hier macht sich die Tendenz zur freien Ausbildung von Individuen geltend, ohne jedoch voll zum Ausdrücke zu gelangen.

Unter den eben erwähnten, frei ausgebildeten Individuen sind Einzelkrystalle nur äusserst spärlich vertreten, und erscheint es schon fraglich, ob man sie überhaupt noch als solche bezeichnen darf. Die Randpartien sind wie im erst beschriebenen Material ziemlich gut entwickelt, doch ungemein schmal. Innerhalb dieser tritt eine ausserordentlich vielfache oscillatorische Wiederholung aller Pyramidenflächen ein, so dass es oft den Anschein gewinnt, als wäre die weit vorwaltende Endfläche (001) mit zahllosen Subindividuen bedeckt. Die Fläche (001) kann aber nirgends, weder an Einzelkrystallen oder Zwillingen, noch in den Gruppen beobachtet werden, so dass eigentlich nur einfache Individuen mit oscillatorischer Wiederholung aller Flächen vorliegen können, die man andererseits, wenn man von der ringsum geschlossenen einfachen Randpartie absieht, doch wieder als Krystallstöcke betrachten kann.

Weit vorwaltend sind die Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsebene die (111), welches Miller (a. a. O.) beobachtete. Irgend eine Regel bezüglich des örtlichen Auftretens auf den das Gerippe bildenden staffelförmigen Gruppen lässt sich nicht erkennen, es erscheinen höchstens hie und da mehrere auf einer +Kante nebeneinander, sonst sind sie aber vorwiegend an den dünnen Rändern und an den Enden der Stöcke aufgewachsen, aber immer so, dass jener Theil des Zwillings, wo der einspringende Winkel zwischen  $(\bar{1}\bar{1}1)$  I und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  II liegt (der übrigens hier niemals beobachtet wurde), nach auswärts ragt.

Gewöhnlich haben die Zwillinge eine flach keilförmige Gestalt, eine Grösse von Zehntelmillimeter bis zu einer Maximallänge von 8 Millimeter, ebensolcher Breite von 4 Millimeter und von 1 Millimeter Dicke; die längsten sind aber nicht gleichzeitig auch die breitesten, sondern wechseln die Dimensionen untereinander in den verschiedenen Individuen sehr stark.

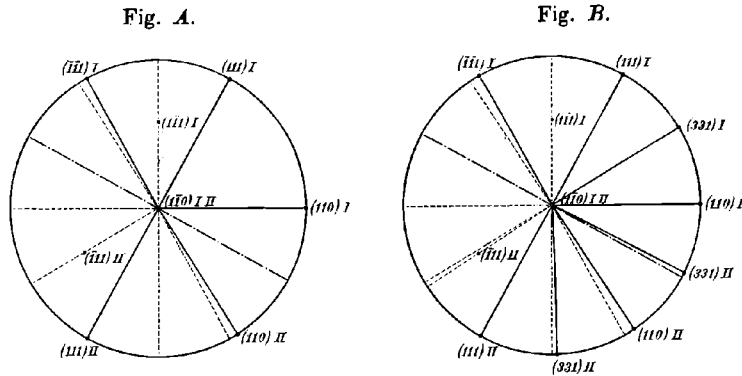
Die Flächenbeschaffenheit ist im Allgemeinen eine mangelhafte, doch lassen sich, dank dem Brézina'schen Goniometer, recht befriedigende Messungsergebnisse erzielen. Von mehreren gemessenen Individuen führe ich das Ergebniss von einem an, welches am geeignetsten erscheint, die Eigenthümlichkeiten im Baue zum Ausdrucke zu bringen.

Die betreffenden Werthe sind unter *A* gegeben, unter *B* erscheinen solche von Messungen an einem Zwilling, der aus einem sehr reichen Material stammt, welches ich der Güte des Herrn Professors Ulrich in Hannover verdanke. Es ist dieses durch Reduction einer Zinnchloridlösung (durch Eisen?) in der Harburger Fabrik erhalten worden und komme ich auf dasselbe noch zurück.

<i>A</i>	<i>B</i>	von Miller berechnet
(111) I : (331) I 29° 18'	—	29° 57' 30"
(331) I : ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) I 32° 8'		31° 26'
(111) I : (110) I —	61° 48'	61° 23' 30"
( $\bar{1}\bar{1}0$ ) I : (331) II 27° 40'	—	27° 15' 30"
(331) II : ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) II 30° 17'		29° 57' 30"
( $\bar{1}\bar{1}0$ ) I : (110) II —	56° 38'	57° 30'
(110) II : (331) II 31° 50'	—	31° 26'
(331) II : (111) II 28° 58'	—	29° 57' 30"
(110) II : (111) II —	61° 30'	61° 23' 30"
( $\bar{1}\bar{1}1$ ) I : ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) II —	61° 32'	61° 23' 30"
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) I : ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) I II —	57° 11'	57° 13'
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) I : ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) I II —	61° 52'	61° 23' 30"

Die angeführten Resultate genügen wohl hinlänglich, die Uebereinstimmung der Formen der aus dem Schmelzflusse hervorgegangenen Zwillinge mit jenen durch Reduction aus Lösungen erhaltenen vollkommen zu erweisen.

Die erhaltenen Winkelwerthe von *A* lehren aber auch eine andere, anderweitig schon öfter beobachtete Erscheinung.



Wie aus der hier gegebenen sphärischen Projection ersichtlich ist (*A* Zwilling aus dem Schmelzflusse, *B* durch Reduction aus Lösung), fallen die Flächen  $(11\bar{1})$  I und  $(110)$  II und ebenso  $(\bar{1}00)$  I und  $(331)$  II sehr nahe zusammen. Es macht sich nun in allen an den Zwillingen aus dem Schmelzflusse beobachteten Fällen die Tendenz der Näherung der sehr ähnlich liegenden Flächen geltend. Geht man z. B. in dem hier gegebenen Zwilling von  $(\bar{1}10)$  I aus, so ist die Winkelsumme zu  $(110)$  II. =  $57^\circ 13'$ , jene zu  $(11\bar{1})$  wäre =  $61^\circ 23' 30''$ . Die Summe der gemessenen Winkel von  $(\bar{1}10)$  I zu  $(110)$  II beträgt  $57^\circ 57'$ . Die Verschiebungen der Flächen  $(110)$  II sind aber in der Regel grösser, so ist in einem Falle die Winkelsumme =  $58^\circ 13'$ , in einem anderen gar  $58^\circ 56'$ , wobei der Winkel  $(\bar{1}10)$  I :  $(33\bar{1})$  II ziemlich gleich bleibt. Noch weit auffallender ist die Verschiebung in der Lage der  $(331)$  II bemerkbar. Die Winkelwerthe zwischen  $(111)$  II :  $(331)$  II,  $(331)$  II :  $(110)$  II sollen gleich sein  $29^\circ 57' 30''$  und  $31^\circ 26'$ . Jene von  $(111)$  II :  $(00\bar{1})$  I  $28^\circ 36' 30''$ ,  $(00\bar{1})$  I :  $(110)$  II  $32^\circ 47'$ . Thatsächlich wurde der Winkelwerth  $(110)$  II :  $(331)$  II niemals unter  $31^\circ 50'$ , jener von  $(331)$  II :  $(111)$  II im gegebenen Falle zu  $28^\circ 58'$ , nie unter  $28^\circ 40'$  gefunden. Die Lage der  $(331)$  II wird aber jener von  $(00\bar{1})$  I noch mehr genähert, weil ja schon  $(110)$  II stets etwas gegen  $(11\bar{1})$  I gerückt erscheint. Dieser Umstand ist um so auffallender, da  $(001)$  niemals auch nur in Spuren in irgend einer Combination wahrgenommen wurde.

Bei den Zwillingen, die durch Reduction aus Lösungen erhalten wurden, konnte ich wenigstens eine Ausnahme von obiger Regel constatiren, im hier gegebenen Falle ist die  $(110)$  II der  $(11\bar{1})$  I nicht nur nicht genähert, sondern der Winkel  $(110)$  I :  $(110)$  II sogar um  $35'$  kleiner als der theoretische. Hier geht aber zwischen  $(110)$  I und  $(110)$  II die Zwillingsgrenze durch und in deren Nähe entsprechen die Werthe allemal den theoretischen am besten.

Wie schon erwähnt, haben die Zwillinge aus dem Schmelzflusse eine flach keilförmige Gestalt, die in der Regel viel deutlicher hervortritt, als in der Figur 8. Der Theil gegen die Anwachsstelle (links in der Figur) wird in seinen oberen Partien noch wesentlich gedrückt durch eine oftmalige Einschaltung von  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , welche mit einer jedesmaligen Erniedrigung der obersten Kantenlinie verbunden ist. Eine nur

manchmal auffallendere Aenderung des Habitus entsteht durch eine bedeutendere Entwicklung von  $(\bar{1}\bar{1}1)$  II.

Die Flächenbeschaffenheit bei den Zwillingen aus dem Schmelzflusse sowohl, als auch bei jenen aus Lösungen durch Reduction erhaltenen sind ziemlich ähnlich. Der unter *B* in sphärischer Projection gegebene Krystall der letzteren Art ist in Figur 9 perspectivisch dargestellt. Auf sämtlichen Pyramiden 111 ist die oscillatorische Wiederholung derselben die Regel. Meist treten diese in messbaren Dimensionen auf, wie dies auf  $(111)$  I in Figur 8 dargestellt ist. (Auf den übrigen Pyramiden 111 ist diese Complication weggelassen worden, um den Gesamthabitus besser zum Ausdrucke zu bringen.) Seltener bilden sie eine „Streifung“, die aber schon mit der Loupe auflösbar wird.

Auf den Pyramiden 331 machen sich vielfach rinnenartige Vertiefungen geltend, die wenigstens öfter den Eindruck machen, als liefen sie einer Fläche 111 parallel, sie sind aber zu wenig scharf, um hierüber Bestimmtes ermitteln zu können. Auch parallel den Schnittlinien mit ihren benachbarten Flächen sind sie oft gestreift, was gewiss einer oscillatorischen Wiederholung der 331 entspricht.

Am bemerkenswerthesten ist die Beschaffenheit der Prismenflächen 110. Es wurde schon wiederholt hervorgehoben, dass sie an frei ausgebildeten Einzelindividuen und bei solchen zu Gruppen vereinigten fast gar nicht vorkommen. Dementsprechend erscheinen sie auch hier nur sehr mangelhaft entwickelt. In der Regel ist die  $(110)$  I II nur in einer sehr schmalen Randzone entwickelt, von welcher aus Rippen durch den übrigen Theil (Fig. 9) oder zahnartige Fortsätze (Fig. 8) in diesen ragen. Weit aus der grösste Theil ist vertieft, meist unregelmässig, nie spiegelnd. Nur ganz ausnahmsweise erscheint innerhalb der Randzone eine traubige Erhöhung der Fläche. In seltenen Fällen fehlt  $(\bar{1}\bar{1}0)$  nahezu ganz und stossen  $(\bar{1}\bar{1}1)$  I und  $(111)$  II in einer Kante zusammen. Besonders auffallend sind die dickeren Zwillinge (Fig. 9), in denen die oberen Pyramiden I in zwei oder mehreren Reihen nebeneinander auftreten. Die  $(110)$  I und  $(110)$  II sind dann nur in einer sehr schmalen Randzone, anschliessend an die Pyramidenflächen in gleicher Breite ausgebildet, im Uebrigen auf ein Drittel bis ein Viertel reducirt. Erst, wo beim Individuum II wieder die Pyramiden ansetzen, tritt die Verbreiterung ein. Ja, bei den Zwillingen *B* fehlt die  $(110)$  sehr häufig ganz, indem die 111 stark entwickelt sind und einen grossen einspringenden Winkel bilden.

Sämtliche Flächen der Zwillinge *A* tragen öfter kleine Tröpfchen, beide Arten aber häufig runde Vertiefungen, die offenbar von anhaftenden Gasblasen während des Wachstums herrühren, namentlich bei *B* sind sie auf den langgezogenen Pyramidenflächen oft in ganzen Reihen hintereinander zu sehen. Wenn man solche Zwillinge abfeilt, so sieht man, dass sie auch in ihrem Inneren derlei verhältnissmässig sehr grosse kugelförmige Hohlräume besitzen, die bei dem hohen specifischen Gewichte des Zinnes auch einem bedeutenden absoluten Gewichtsverluste entsprechen müssen, es kann demnach nicht Wunder nehmen, wenn die Bestimmungen des specifischen Gewichtes so sehr schwanken. (Miller 7·178, Rammelsberg ältere Angabe 7·166, neuere 6·969, Trechmann 7·136, Pohl 7·196.)

Selten erscheinen die Zwillinge einzeln, öfter noch die *A*. Bei *A* sind häufig zwei bei theilweisem Ineinandergreifen so verwachsen, dass z. B. (111) des einen Zwillinges gleichzeitig mit (110) des zweiten spiegelt. Bei *B* ist häufig (111) I und (111) II sehr vorwaltend ausgebildet, so dass solche Zwillinge 4—5 Centimeter lang werden, bei einer Breite von kaum 2 Millimeter und 1 Millimeter Dicke und selbst da sieht man öfter zwei parallel aufeinander verwachsen, wovon der eine die doppelte Breite des anderen besitzt. Am häufigsten ist die Verwachsung bei *B* wie sie in Figur 9 dargestellt ist, aus der Vertieften (110) I wächst ein zweiter Zwilling heraus, was sich namentlich bei jenen, die stark einspringende Winkel besitzen, fünfzig- und mehrmal wiederholt. Neben dieser losen Verwachsung, wo gewissermassen jeder nächstfolgende, für sich selbstständig entwickelte Zwilling den vorhergehenden nur als Fusspunkt benützt, kommt auch die feste vor, die in einer fortschreitenden oscillatorischen Wiederholung der Flächen besteht. Mit dieser Darstellung sind aber nur die häufigst wiederkehrenden Erscheinungen berührt — namentlich die aus Lösungen durch Reduction erhaltenen Krystalle bieten eine ausserordentlich reiche Reihe von Verzerrungen und Ausbildungserscheinungen. Da aber dieses Material leicht zugänglich und wohl auch thatsächlich weit verbreitet ist, so kann umso mehr von weiteren Mittheilungen hierüber, abgesehen werden.

Auf Grundlage der bisherigen Beobachtungen lassen sich über die allotropen Modificationen des Zinnes mehrfache Schlüsse ziehen. Krystallographisch sichergestellt ist erstens die tetragonale Modification, sie wird immer <sup>1)</sup> erhalten bei der Reduction des Zinnes aus Lösungen von Zinnchlorür. Ebenso entsteht sie bei der Abkühlung des geschmolzenen Zinns bei gewöhnlicher mittlerer Zimmertemperatur, wenigstens erschien sie in zwei ganz unabhängigen Fällen unter ziemlich verschiedenen Bedingungen, allein vollständig sicher nachgewiesen. Es fragt sich, ob nicht jene prismatischen Formen Brooke's, welche aus dem Schmelzflusse stammten, von Miller untersucht wurden und eine Uebereinstimmung mit den tetragonalen Krystallen ergaben, reines Zinn waren? Es kann dies heute kaum mehr bezweifelt werden <sup>2)</sup>, nur ist ein Umstand hervorzuheben; alle von mir beobachteten tetragonalen Krystalle zeigen eine entschiedene Abneigung gegen die Bildung von 110. Dieses allein berechtigt wohl durchaus nicht, die Möglichkeit der Bildung von Krystallen mit diesem weit vorwaltenden Prisma in Zweifel zu ziehen, und wäre abzuwarten, ob nicht unter anderen Krystallisationsbedingungen der Substanz die ihr sonst nicht geläufige Form aufgezwungen werden kann.

Unzweifelhaft gehören die von Stolba <sup>3)</sup> erhaltenen und kurz beschriebenen Gebilde ebenfalls hieher; nach dem, was er über seine

<sup>1)</sup> Die Vermuthung Frankenheim's, es seien diese Formen tesserale, bedarf wohl keiner weiteren Widerlegung mehr.

<sup>2)</sup> a. a. O. Phil. Mag., S. 264.

<sup>3)</sup> „Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalle.“ Journal f. prakt. Chem., Bd. 96, 1865, S. 178—184. Aus „Lotos“ 1863 vom Verf. mitgetheilt. Darin über Zinn S. 181—182. Wie man durch galvanische Ausfüllung leicht Zinnkrystalle erhalten kann, gab er später an „Schöne Zinnkrystalle“. Ber. der königl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1873, S. 333—334.



erhaltenen Krystallisationsproducte sagt, ist nun leicht zu entnehmen, dass er namentlich die hier als „fast frei ausgebildete Krystalle“ beschriebenen Gebilde mehrfach erhielt. Er erwähnt auch (a. a. O., S. 181) ganz verkrümmter Krystalle, an denen die Flächen bogenförmig erscheinen; solche habe ich unter meinem Materiale nicht gesehen. Stolba's Beobachtung ist deshalb wichtig, weil er seine Versuche oftmals wiederholt und immer dieselben Gebilde, d. h. tetragonales Zinn erhalten hat<sup>1)</sup>.

Nachdem also mit voller Sicherheit nachgewiesen wurde, dass das Zinn wenigstens in jenen Fällen, wo deutliche bestimmbare Krystalle gebildet wurden, sich in tetragonalen Form ausbildet, drängt sich unwillkürlich die Frage auf, ob denn das Zinn nicht allemale aus dem Schmelzflusse in der tetragonalen Form erstarre? Hiegegen sprechen zwei Momente: 1) das höhere specifische Gewicht des gewöhnlichen, geschmolzen gewesenen Zinnes und 2) die von Rammelsberg angeführte verschiedene Löslichkeit in Salzsäure. Obwohl es mir nicht einfällt, die Möglichkeit einer beim Erstarren sich bildenden, von der tetragonalen verschiedenen Modification zu leugnen, so müssen nach den gemachten Beobachtungen denn doch die oben angeführten zwei Momente auf ihr Gewicht geprüft werden. Schon die grossen Schwankungen in den gefundenen Werthen für das specifische Gewicht der tetragonalen Modification lehren, dass die Bestimmungen unsicher sind. Die Differenz zwischen Miller's Bestimmung und jener neuerlichen Rammelsberg's beträgt 0·209, zwischen letzterer und der Pohl'schen gar 0·227. Woher diese grossen Unterschiede hauptsächlich kommen, habe ich bereits oben gezeigt. Andererseits habe ich mich aber wieder von der alle anderen Krystallisationsproducte überragenden Homogenität des Pohl'schen Materiales überzeugt und für mich gilt diese Bestimmung als die der Wahrheit am nächsten kommende, obwohl auch sie vielleicht noch, in Folge der sehr grossen Oberfläche im Verhältniss zur Masse und der damit unvermeidlich verbundenen Fehlerquellen, etwas zu niedrig ist. Die niedrigste Bestimmung für zuvor geschmolzen gewesenes Zinn stammt von Rammelsberg mit 7·2795 (respective 7·243 [siehe oben]), also beträgt die Differenz gegen die Pohl'sche am tetragonalen Zinn nur 0·0835 (respective nur 0·047). Das ist ein Unterschied, der gegen die Differenzen der Befunde innerhalb der tetragonalen Modification schon sehr unbedeutend ist und mit Berücksichtigung des vorerwähnten Oberflächenverhältnisses vielleicht überhaupt ganz unberücksichtigt bleiben darf, so dass thatsächlich das aus dem Schmelzflusse in dichter krystallinischer Form erstarrende Zinn ausnahmslos der tetragonalen Modification angehört.

Haben die durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Krystalle schon an sich eine grössere Oberfläche als Bruchstücke der krystallinisch erstarrten Masse, so wird erstere durch die oft schon mit freiem Auge ganz deutlich sichtbaren massenhaften Gasporen unter Umständen ganz enorm vermehrt, und hauptsächlich auf diese Verhältnisse möchte

<sup>1)</sup> Stolba's Beobachtungen blieben von Rammelsberg (a. a. O. 1881) unberücksichtigt, sie werden gar nicht erwähnt, hingegen geschieht dieses bezüglich einer Beobachtung von Pajot über aus dem Schmelzflusse stammender Krystalle. Citat ist keines gegeben, ich habe diese Angabe nicht gefunden.

ich die grossen Löslichkeitsunterschiede, welche Rammelsberg angibt, zurückführen. Ich habe mit Bedacht „hauptsächlich“ gesagt, weil ich gewisse Beobachtungen in Erinnerung bringen und daran eine Bemerkung knüpfen möchte. Schon bei der Beschreibung des Materiales des rhombischen Zinnes habe ich angeführt, dass das Aussehen, respective die Farbe der Krystalle, eine mehrfach verschiedene ist. Inzwischen verdanke ich der Freundlichkeit Herrn Trechmann's eine Probe seines Materiales und kann nun ergänzend hinzufügen, dass die Farbe der Krystalle von einem tiefen Bleigrau bis zum hellen Zinnweiss schwankt, stets bei intensivem Metallglanze. Ganz analog verhält sich die tetragonale Modification; auch hier tritt neben Zinnweiss Bleigrau auf, nur umgekehrt, denn während bei der rhombischen Bleigrau vorherrscht, kommt diese Färbung hier selten vor. In allen Fällen kann die Oberfläche für unsere Beobachtungsmittel als gleichartig bezeichnet werden und ist die Ursache der verschiedenen Färbung durch die Beobachtung nicht aufzuklären. Die Färbungsunterschiede innerhalb einer und derselben Modification bleiben auch dann noch bemerkbar, wenn man mit Lösungsmitteln die oberen Schichten immer wieder beseitigt, wenn sie auch lange nicht mehr so deutlich hervortreten wie an den ursprünglichen Gebilden, weil ja die zinnweisse Farbe bald verloren geht. Die vermeintlich durch Oberflächenbeschaffenheit hervorgerufenen Farbenunterschiede müssen also durch andere Umstände bewirkt werden, die zu ergründen mir nicht gelang, und diese derzeit unbekanntem Umstände mögen auch auf die Löslichkeitsverhältnisse nicht ohne Einfluss bleiben, wofür ich positive Beweise allerdings nicht erbringen kann. Dieser Beweis ist übrigens für mich gar nicht nöthig, weil meiner subjectiven Anschauung nach die ersterwähnte Beschaffenheit zur Erklärung der Verschiedenheit der Löslichkeit ausreicht.

Krystallographisch sichergestellt ist zweitens die rhombische Modification. Ihre Entstehung wird wahrscheinlich durch sehr langsame Abkühlung unter den Schmelzpunkt des Zinnes ermöglicht, wenigstens weisen die Umstände, unter welchen ihr Auftreten bisher beobachtet wurde, auf diese Annahme hin.

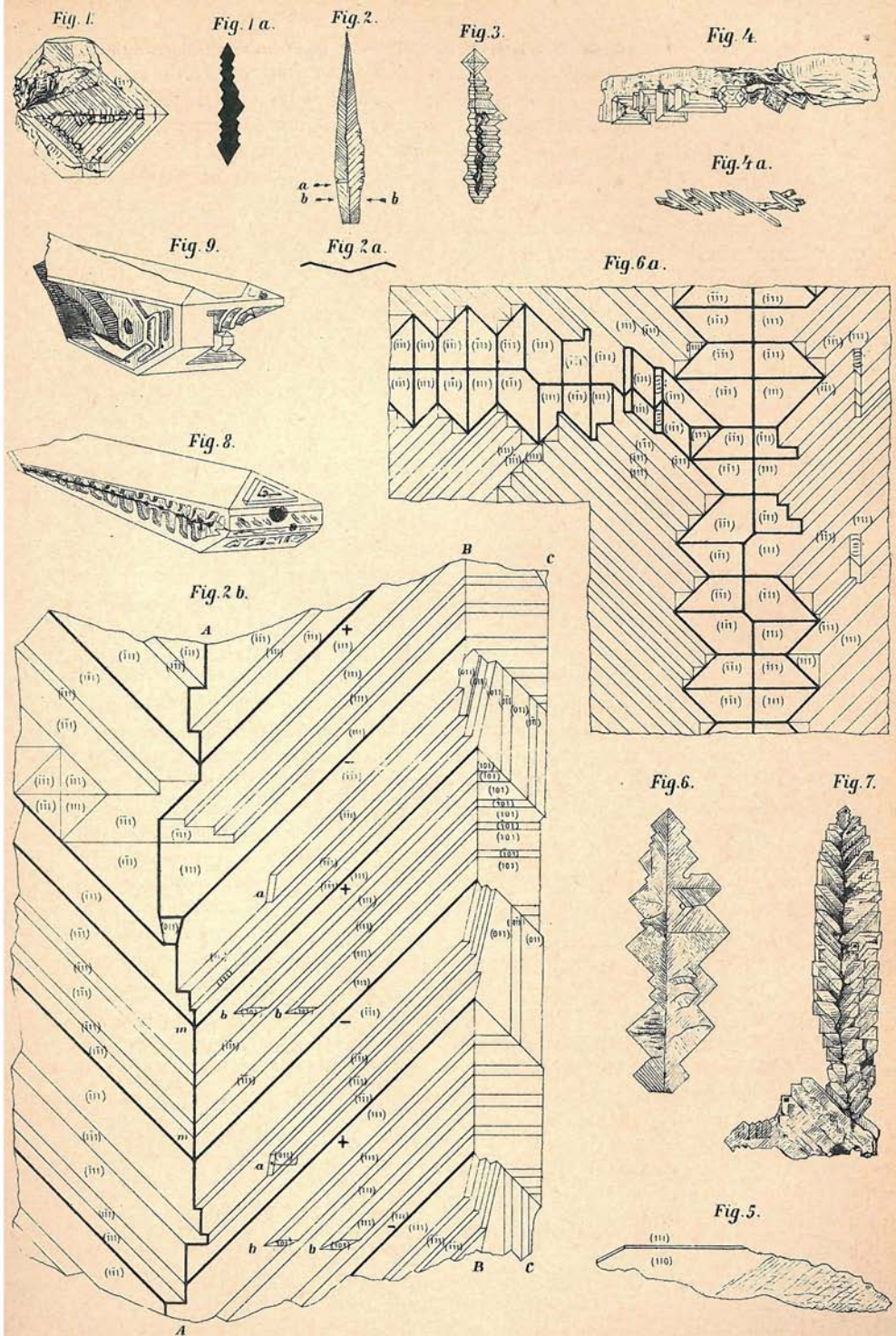
Durch die sonstigen physikalischen Eigenschaften ist auch die „graue Modification“ fixirt; sie ist bisher nur krystallinisch erhalten worden.

Was endlich die vierte Modification „zuvor geschmolzenes Zinn“ anbelangt, so halte ich deren Existenz insolange für fraglich, bis nicht andere Kriterien für ihre Selbstständigkeit gefunden worden sind als die oben angeführten Unterschiede im specifischen Gewicht und der Löslichkeit. Demnach wären anzunehmen als sichergestellt:

1. Graues Zinn, specifisches Gewicht 5·781—5·309 Schertel.
2. Rhombisches Zinn, specifisches Gewicht 6·52—6·56 Trechmann.
3. Tetragonales Zinn, specifisches Gewicht 7·196 Pohl (wahrscheinlich höher).

Als fraglich:

Zuvor geschmolzenes Zinn, specifisches Gewicht 7·2795 Rammelsberg.



gezeich. Foullon.

Lit. Anst. v. Th. Barnwarth Wien