1. A. Scaechi, über die Polysymmetrie der Krystalle.

(Aus den Atti della R. Accademia delle Scienze di Napoli, Vol. I. im Auszuge übersetzt.)

Von Herrn C. RAMMELSBERG in Berlin.

Hierzu Tafel I

(Abdruck a. d. Zeitschr. d. deutschen geologischen Gesellschaft Jahrg. 1864.)

Dimorph oder polymorph (heteromorph) nannte man bisher solche Substanzen von chemisch gleicher Natur, deren Formen sich nicht aus einer Grundform ableiten lassen. Die beiden Formen einiger dimorphen Körper zeigen gleichwohl eine grosse äussere Aehnlichkeit in der Weise, dass die eine durch geringe Aenderungen der Flächenneigungen in die andere übergehen würde. So lange der Grundsatz von der constanten Lage der Krystallflächen unbestritten galt, betrachtete man dies als eine zufällige Aehnlichkeit; seitdem aber die Polyedrie, d. h. die veränderliche Lage der Flächen, als keine zufällige Unregelmässigkeit, sondern als eine eigenthümliche Erscheinung erkannt ist, haben die rein geometrischen Charaktere der Krystalle viel von ihrem früheren Werth verloren. Kleine Winkelunterschiede, selbst von einem Grad und mehr, berechtigen fernerhin nicht, eine gegebene Form von einem Krystallsystem auszuschliessen, welches auf ein bestimmtes Verhältniss dreier Axen und auf bestimmte Neigungen derselben gegründet ist. Eine Folge der Polyedrie ist jene Aehnlichkeit der beiden Formen gewisser dimorpher Substanzen und deswegen sind diese beiden Formen auch nur scheinbar verschieden, in der That aber identisch.

Ein sechsgliedriger Krystall von schwefelsaurem Kali (Taf. I. Fig. 2.), bestehend aus dem Prisma e, der Endfläche C und einem Dihexaeder m, dessen Flächen gegen C gleich geneigt

TAL BOTTON DE

3 *

sind, lässt sich gleichsam in sechs gleiche Stücke theilen. Nehmen wir nun an, dass in den physikalichen Eigenschaften dieser sechs Stücke durch eine unbekannte Ursache ein Unterschied eintrete, der sich durch Polyedrie und optisches Verhalten zu erkennen giebt und in Folge dessen die beiden Stücke $m'=\mu$ (Taf. I. Fig. 1.) andere physikalische Eigenschaften erlangen als die vier übrigen m, so folgt daraus noch nicht, dass der geometrische Charakter des Krystalls sich geändert habe. Und so ist es in der That. Die Neigungen m: C und $\mu: C$ sind dieselben, und wenn die Winkel mC und m"C einerseits und μC andererseits um einige Minuten differiren, so ist die Differenz nicht constant und nur eine nothwendige Folge des vorausgesetzten physikalischen Unterschiedes von m und µ, deren Polyedrie nicht dieselbe ist. Die Verschiedenheit der Krystalle Fig. 1. u. 2. ist demnach nicht eine geometrische, sondern sie besteht blos darin, dass jener dem Symmetriegesetz des zweigliedrigen, dieser dem des sechsgliedrigen Systems folgt.

Dieselben sechsglicdrigen Krystalle, unter gewissen Bedingungen entstanden, zeigen einen ganz anderen Unterschied in ihren sechs Dihexaederflächen m. Drei m (Taf. I. Fig. 3.) sind glatt und glänzend, die drei abwechselnden u sind grösser, rauh und gebogen. Auch in diesem Fall wie vorher sind die μ, einem neuen Symmetriegesetz gehorchend, wesentlich verschieden von m, ja der Unterschied tritt noch stärker hervor. Dessenungeachtet ist der geometrische Charakter derselbe geblieben, und die Winkel mC und μC werden krystallographisch als gleich betrachtet, obwohl sie es in Wahrheit nicht sind. Während also der Krystall 2 der einfachste ist, zeigen die beiden anderen 1 und 3, bei gleichem geometrischen Charakter; in den Flächen m und u physikalisch verschiedene Theile, also eigenthümliche Symmetriegesetze, und diese Verschiedenheit, obwohl bei 3 scheinbar grösser, ist dennoch bei 1 eine tiefergehende, weil sie hier von anderen wesentlichen Unterschieden, krystallographischen und optischen, begleitet ist.

Wir sind gewöhnt, an den Krystallen mehr die geometrischen Charaktere als die übrigen physikalischen Eigenschaften in Betracht zu ziehen und ihre wichtigsten Unterschiede zunächst aus den ersteren zu entnehmen, die in vielen Fällen unfähig sind eine Aenderung zu erleiden, ohne dass nicht gleichzeitig das System dadurch ein anderes würde. Dieser

Umstand ist offenbar ein Hinderniss für die richtige Auffassung der hier betrachteten Erscheinungen. Wir müssen uns fortan gewöhnen die geometrischen Eigenschaften der Krystalle als den Ausfluss der physikalischen zu betrachten und zugestehen, dass die Gruppirung der Krystalle in sogenannte Systeme, die auf geometrische Verhältnisse basirt sind, dem Fortschritt der Wissenschaft zwar lange Zeit förderlich, jetzt gleichsam hinderlich ist und durch eine mehr natürliche Methode ersetzt werden muss.

Die Polysymmetrie ist nicht blosse Formenähnlichkeit zweier Typen der nämlichen Substanz, sondern der Ausdruck evidenter Thatsachen. Wenn sich nämlich die Krystalle eines Typus in die des anderen umwandeln, so liegen die entsprechenden Flächen fast genau parallel, es sind, geometrisch genommen, dieselben Flächen, und die Identität der Formen ist in dem Sinne, wie sie hier aufgefasst wird, eine unbezweifelte Thatsache. Die Polysymmetrie ist vorhanden, sobald die einem bestimmten Symmetriegesetz zufolge gleichartigen Theile eines Krystalls verschiedene physikalische Eigenschaften annehmen, ohne dass der geometrische Charakter sich ändert, wiewohl derselbe dadurch verhüllt werden kann, um so mehr, als die entsprechenden Winkel nicht genau übereinstimmen, eine natürliche Folge der physikalischen Differenzen, welche bewirken, dass die Polvedrie sich an den Flächen in anderem Sinne äussert.

Polysymmetrie ist die Eigenschaft gewisser Körper, dieselbe Krystallform mit verschiedenem Symmetriegesetz und verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu haben.

Wenn die Polysymmetrie blos in einer äusseren Verschiedenheit der Flächen bestände, so wäre sie im Grunde nichts als Meroëdrie (Hemiedrie); allein die Verschiedenheit ist eine tiefere, sie zeigt sich in der Aenderung des optischen Verhaltens, in der Art, wie die Krystalle des einen Typus durch eine Temperatur zerstört werden, welche die des anderen nicht angreift, ferner in den Löslichkeitsverhältnissen, indem die Krystalle des einen Typus sich unter denselben Umständen auflösen, unter denen die des anderen sich vergrössern, überhaupt in der grösseren Beständigkeit des einen der beiden Typen.

In dem Angeführten liegt auch der Unterschied der Polysymmetrie und der Dimorphie; die Formen dimorpher Körper stehen in keiner Beziehung zu einander, und wenn sich die eine Form in die andere verwandelt, so liegen die neuen Krystalle regellos gegen die alten.

Die Aehnlichkeit der Formen gewisser dimorpher Körper ist schon von MITSCHERLICH bei Gelegenheit des rhomboedrischen schwefelsauren Kalis hervorgehoben worden. Pasteur*) sah die Dimorphie als eine Anomalie der Krystallgesetze an und glaubte, man könne im Voraus sagen, welche Körper der Dimorphie fähig seien, und welcher Art die zweite Form sein werde. Hierin liegt die Idee, dass bei dimorphen Körpern die Form eine Grenzform, eine an der Grenze von zwei Systemen liegende sei, deren eines der Substanz an sich zukommt, die unter Umständen in das andere übergehen könne. Diese Ansicht ist von Einigen verallgemeinert und auf alle Fälle der Dimorphie ausgedehnt worden, freilich oft in sehr künstlicher, gezwungener Weise, so dass die inneren Beziehungen zwischen den Formen heteromorpher Körper, wenn solche sich in Zukunft ergeben sollten, für jetzt sicherlich noch unbekannt sind.

Die Beispiele von Polysymmetrie finden sich bei künstlichen und natürlichen' Krystallen. Zu jenen gehören das schwefelsaure und das chromsaure Kali (zwei- und sechsgliedrig), der zweifach weinsteinsaure Strontian mit 5 Aequivalenten Wasser (zwei- und eingliedrig und eingliedrig) und das zweifach traubensaure Natron (zweigliedrig und eingliedrig). Unter den Mineralien Orthoklas und Albit, die Glimmer (zwei- und eingliedrig und sechsgliedrig), die als Harmotom, Phillipsit, Gismondin u. s. w. bezeichneten (regulären, vier- und zweigliedrigen) Verbindungen**), Leadhillit und Susannit (zwei- und sechsgliedrig), Mesotyp und Skolecit (zweigliedrig und zwei- und eingliedrig). Die vorliegende Arbeit betrifft hauptsächlich die künstlichen Verbindungen.

Die Polymorphie (Dimorphie), welche von der Polysymmetrie sich wesentlich unterscheidet, wurde insbesondere am schwefelsauren Nickeloxyd mit 6 Aequivalenten Wasser untersucht. Bei diesem Salze sowohl als bei dem in Kalkspath verwandelten Aragonit von Cianciana in Sicilien und dem mit

^{*)} Ann. Ch. Ph. XXIII. (1848) Recherches sur le dimorphisme.

^{**)} S. den Aufsatz über die Polyedrie.

Schwefelkies überwachsenen Markasit von Liebnitz bei Karlsbad findet sich keine regelmässige Lagerung der Krystalle späterer Bildung gegen die ursprünglichen, ja man kann nicht einmal mit Sicherheit von einer Umwandlung bei den Krystallen des Eisenbisulfurets sprechen.

Schwefelsaures Kali.

Winkelmessungen. Die Gegenwart von schwefelsaurem Natron bis zu einer gewissen Menge ist kein Hinderniss für die Bildung zweigliedriger Krystalle und hat auch keinen Einfluss auf die Winkel derselben, denn sehr kleine Unterschiede von einigen Minuten beobachtet man selbst an Krystallen aus einer und derselben Auflösung. Es wurden Mitscherlich's Messungen zur Grundlage genommen, da kein Anlass vorliegt, andere für genauer zu halten. Für die sechsgliedrigen Krystalle genügt eine einzige Messung, nämlich C:m (Taf. I. Fig. 2.), welche an drei sehr glänzenden Exemplaren aus neutralen und sauren Flüssigkeiten und mit verschiedenen Mengen schwefelsauren Natrons, 123° 44′ — 43′ — 42′ gab, wovon die erste Zahl merkwürdig genau mit dem Mittel aus C:m und C:m der zweigliedrigen Form übereinstimmt.

Zweigliedrige Krystalle Sechsgliedrige Krystalle Fig. 1. $e:\omega = 150^{\circ}12'$ e : o' = 150 $\epsilon : o' = 149$ 48 $o' : \omega = 120 \ 12$ ε:e == 119 48 = 120 24o':o''=119 36C:n = 143 - 6 $C: v = 143 \ 16$ C: m = 123 39= 123 49 $C:\mu$ $C:\varrho$ == 114 4 n:n'''=145 16= 145 1m:m'''=1318 = 130 4289 $36 \cdot$ = 90 24

Beide Arten von Krystallen sind deutlich spaltbar nach C. Verschiedenheiten beider Arten von Krystallen durch veränderliche Ausdehnung der Flächen. Bei den zweigliedrigen Krystallen sind die Flächen u und v stets grösser als m und n, oft weit mehr als die Figur andeutet, und der Durchmesser ωω' pflegt drei- bis viermal so gross als εε' zu sein. Bei den sehr häufigen Zwillingen, die leicht für rhomboedrisch gehalten werden können, pflegt umgekehrt m grösser als u zu sein, letzteres auch wohl ganz zu fehlen. Die sechsgliedrigen Krystalle sind deutlich hemiedrisch (rhomboedrisch); besonders wenn die Auflösung sauer ist, erscheint das Dihexaeder m (Taf. I. Fig. 2.) als zwei Rhomboeder m und μ (Taf. I. Fig. 3.), von denen m meist kleiner, aber glatt und glänzend, µ grösser, gekrümmt und matt ist. Oft sind auch die Kanten µC durch ein anderes Rhomboeder v abgestumpft. Krystalle aus neutralen Lösungen zeigen überhaupt noch mehre Rhomboeder, nämlich die stumpferen n und r und die schärferen r und ϱ , während bei ihnen m und μ selbst sich nicht unterscheiden. Solche flächenreiche Krystalle entstehen besonders in Auflösungen, die sehr viel schwefelsaures Natron enthalten. Die Flächen ν sind gewöhnlich, n und raber immer matt. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich, dass aus neutralen Auflösungen bei mässigem Gehalt an Natron blos die Rhomboeder m und µ erscheinen, bei Zunahme des Natrons n und r hinzutreten, während μ unregelmässig gebogen ist und bei noch mehr Natron auch v mit starker Polyedrie auftritt.

Zwillinge. Die zweigliedrigen Krystalle verwachsen nach zwei Gesetzen: 1) Zwillingsfläche ist eine Fläche des rhombischen Prismas e (Zwillingsaxe senkrecht auf e); 2) Zwillingsfläche ist o (Zwillingsaxe senkrecht auf o).

1) Die Verwachsung von zwei Individuen zeigt Taf. I. Fig. 4., von dreien Taf. I. Fig. 5., die Zwillingsgrenzen sind parallel den Karten $m\mu$, $m'\mu'$ u. s. w. und je nach der Ausdehnung von m und μ entstehen bald einspringende Winkel $\mu\mu'$, $\mu\mu''$ (Taf. I. Fig. 5.) oder sehr stumpfe ausspringende $m'\mu$, $\mu'm$, mu'' u. s. w. (Taf. I. Fig. 6.) Zwillinge vom Ansehen einfacher Krystalle, bei denen das zweite Individuum als ein dünnes Blättchen eingeschoben oder durch eine feine Nath angedeutet ist (wie beim Aragonit), kommen gleichfalls

vor, nicht minder Verwachsungen gleichen Ansehens von drei Individuen (wie beim Kupferglanz etc.), deren äusseres Ansehen sehr mannigfaltig ist, wobei aber immer die stumpfen, nie die spitzen Winkel des Prismas e im Mittelpunkt der Gruppe liegen.

Die wichtigsten Zwillingswinkel sind

 $\epsilon : \epsilon' = 120 \ 24'$ $e : e' = 119 \ 12 \ (unten)$ $o : o' = 179 \ 12 \ (unten)$ $\mu : \mu' = 131 \ 12$ $m' : m = 130 \ 12$ $m' : \mu = 179 \ 30$

2) Nicht minder häufig sind die Verwachsungen nach o, bei denen (Taf. I. Fig. 7.) die Zwillingsgrenze durch die Flächen mm', senkrecht zu den Kanten me und m'e' geht. Im einfachsten Fall stossen die m des einen Individuums, welche sich längs der Zwillingsebene an die m' des anderen legen, mit diesen unter 179° 20' zusammen, welcher Winkel an einem Ende (dem oberen der Figur) ein ausspringender, am anderen ein einspringender ist. In gleicher Art bilden die e und die e' der beiden Individuen Winkel von 179° 12'.

Indessen kommen Zwillinge dieser Art, soweit sich beobachten liess, nur in Gemeinschaft der zuvor erwähnten vor, und jene Figur ist also nur eine ideelle; der Habitus solcher Verwachsungen und die mögliche Art und Weise derselben wurden speciell untersucht und mitgetheilt.

Die sechsgliedrigen Krystalle würden keine Zwillinge bilden können, denen die Endfläche C gemein wäre, wenn sie nicht rhomboedrisch wären, und auch in diesem Fall würde die Zwillingsbildung sich nicht erkennen lassen, wenn nicht μ durch seine Beschaffenheit (Polyedrie) von m sich unterschiede. Am häufigsten sieht man die Erscheinung wie in Taf. I. Fig. 8. a und b, welche die beiden Enden eines Krystalls vorstellt. Die μ , μ' , μ'' sind wellenförmig gestreift und immer, auch wenn sie eben und glänzend sind, in ihrer Lage von den m bald um einige Minuten, bald um einen oder mehre Grade abgelenkt. Die Zwillingsgrenzen verlaufen genau parallel den Endkanten der sechsseitigen Pyramide, obwohl sie sich an beiden Enden nicht vollkommen entsprechen und auf den Seitenflächen unsichtbar sind. Darstellungen rhomboedrischer

Zwillinge geben die Taf. I. Fig. 9—12; diese Krystalle hatten sich aus sauren Auflösungen gebildet und waren stets Aggregate, in welchen jedes der beiden Individuen eigentlich aus mehren parallel liegenden besteht und eines unregelmässig in das andere eingreift. Kurz es sind ähnliche Erscheinungen, wie sie der Quarz darbietet.

Vergleicht man die rhombischen und die rhomboedrischen Zwillinge mit einander, so tritt ihre Verschiedenheit leicht hervor. Bei jenen ist die Zwillingsaxe senkrecht auf e oder o und die diesen Flächen entsprechenden Zwillingsgrenzen sind in ihrem ganzen Verlauf immer deutlich, nie überschreiten sie die Masse des einen Krystalls. Bei den rhomboedrischen Zwillingen fehlt die Zwillingsgrenze, und die Zwillingsaxe hat in ihrer Lage nichts Beständiges, da sie ebensowohl senkrecht auf C als auf einer der Seitenflächen e gedacht werden kann.

Phosphorescenz. H. Rose beobachtete dieselbe bekanntlich an dem rhomboedrischen Salz in dem Augenblick, wo die Krystalle sich absetzen. Der Verfasser fand, dass die Lichterscheinung eintritt, wenn jene sich unter der Flüssigkeit aneinander reiben oder wenn sie mit einem harten Körper gerieben, mit einer Stahlspitze geritzt oder auch wenn sie rasch erwärmt werden. Allein nicht immer erhält man aus gleichbeschaffenen Auflösungen phosphorescirende Krystalle, aus solchen mit freier Schwefelsäure niemals, aus Mischungen von schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Natron die meisten. Es ergab sich ferner, dass nicht einzelne Theile der Krystalle dies Vermögen in besonderem Maasse besitzen, sowie dass keine Beziehungen zwischen ihm und der Zwillingsbildung stattfinden. Wenn derartige Krystalle, aus der Flüssigkeit genommen, feucht oder abgetrocknet, beim Einwerfen in kochendes Wasser oder beim Erhitzen phosphoresciren, so besitzen sie diese Eigenschaft nicht mehr, wenn sie zuvor einige Tage aufbewahrt waren.

Chemische Zusammensetzung. Dieselbe wurde durch Bestimmung des Gehalts an Säure ermittelt, die relative Menge beider Alkalien darnach berechnet. Indem die Probe mit der doppelten Menge Chlorbaryum geschmolzen und die Masse mit warmem Wasser behandelt wurde, liess sich bald ein klares Filtrat erhalten. 1) Zweigliedrige Krystalle aus einer Auflösung, die 75 Theile schwefelsaures Kali gegen 34 Theile wasserfreies schwefelsaures Natron (d. h. 2 Aequivalente gegen 1 Aequivalent) erhielt.

Rhomboedrische Krystalle

- 2) Wie Taf. I. Fig. 2, aus 2 Theilen Kalisalz und 1 Theil Natronsalz (3 Aequivalenten KS gegen 2 Aequivalente Na S entsprechend).
- 3) Desgl. aus 1 Theil Kalisalz und 2 Theile Natronsalz (Aequivalentverhältniss = 3:8).
- 4) Krystalle wie Taf. I. Fig. 3, aus saurer Auflösung, die mehr Natron als Kali enthielt.
- 5) Sechsseitige Prismen aus 4 Theilen schwefelsauren Kalis und 3 Theilen Chlornatriums.
- 6) Desgl. aus einer Auflösung, die etwas mehr als 1 Theil kohlensauren Natrons gegen 2 Theile schwefelsauren Kalis enthielt.
- 7) Desgl. aus 1 Theil schwefelsauren Kalis gegen 2 Theile kohlensauren Natrons.
- 8) Rhomboedrische Tafeln aus gleichen Theilen schwefelsauren Kalis und salpetersauren Natrons. Analyse b von einem spätern Anschluss.

Zweigliedrige Krystalle.

1.

Schwefelsaures Kali 97,1

Schwefels. Natron 2,9

Rhomboedrische Krystalle.

2. 3. 4. 5. 6. 7. 8a. 8b. Schwefelsaures Kali 76,2 76,4 75,5 76,1 79,1 79,0 84,0 84,7 Schwefels. Natron 23,8 23,6 24,5 23,9 20,9 21,0 16,0 15,3

No. 2 bis 5 ist ungefähr = $2\ddot{\mathbf{N}}\ddot{\mathbf{a}}\ddot{\mathbf{S}} + 5\ddot{\mathbf{K}}\ddot{\mathbf{S}}$; No. 6 u. 7 = $3\ddot{\mathbf{N}}\ddot{\mathbf{a}}\ddot{\mathbf{S}} + 10\ddot{\mathbf{K}}\ddot{\mathbf{S}}$; No. 8 = $2\ddot{\mathbf{N}}\ddot{\mathbf{a}}\ddot{\mathbf{S}} + 9\ddot{\mathbf{K}}\ddot{\mathbf{S}}$.

Aus den Analysen folgt, dass der Natrongehalt der rhomboedrischen Krystalle veränderlich ist und nicht sowohl von dem der Flüssigkeit als von der Gegenwart anderer Säuren abhängt.

Bildung und Umwandlung beider Arten von Krystallen. Reine Auflösungen von schwefelsaurem Kali geben unter allen Umständen nur zweigliedrige Krystalle; die

Gegenwart von Natron ist die einzige nachweisbare Ursache der Entstehung der rhomboedrischen Krystalle. Um aber diese Wirkung zu haben, muss das Mengenverhältniss von Natron und Kali (bei einer Temperatur von 15 bis 28 Grad) mindestens = 1:2,5 = 2:5 sein. Vermischt man 1 Theil (wasserfreien) schwefelsauren Natrons mit etwas mehr als 2 Theile schwefelsauren Kalis, so erhält man nur zweigliedrige Krystalle. (Bei dem Gewichtsverhältniss der Salze von 1:2 würde das von Natron und Kali = 1:2,4=2,04:5 sein.) Auch eine Mischung von 1 Theil kohlensauren mit etwas weniger als 2 Theile schwefelsauren Kalis giebt dasselbe Resultat (1 Theil Carbonat und 2 Theile Sulfat ergeben das Verhältniss von Natron: Kali = 1:1.9 = 2.7:5). Bringt man in krystallrechte Auflösungen dieser Art einzelne zweigliedrige und rhomboedrische Krystalle, so wachsen beide gleichzeitig fort, jedoch nicht lange, weil dadurch das Verhältniss beider Alkalien in der Flüssigkeit sich fortwährend ändert und das des Natrons grösser wird. In Folge dessen erfolgt die Zunahme der zweigliedrigen Krystalle immer langsamer, dann hört sie auf; von diesem Zeitpunkt ab fangen sie sogar an sich wieder aufzulösen, wogegen die rhomboedrischen Krystalle sich fortdauernd vermehren, bis das Verhältniss des Natrons zum Kali = 8:5 ist; später krystallisirt schwefelsaures Natron (Glaubersalz) allein.

Unter anderen Bedingungen ist aber das Mengenverhältniss der beiden Alkalien nicht in gleicher Weise maassgebend für die Bildung der Krystalle. So erhält man bei Temperaturen über 25 Grad und Gegenwart freier Schwefelsäure zweigliedrige Krystalle des reinen Kalisalzes sogar dann, wenn Natron und Kali = 8:5 sind. Ueber 35 Grad, wenn die Menge des Natrons mehr als die doppelte von der des Kalis ist, schiesst zuerst wasserfreies schwefelsaures Natron an. Den Erfolg von Temperaturen unter 15 Grad konnte der Verfasser nur wenig beobachten.

Zweigliedrige Krystalle von schwefelsaurem Kali lösen sich in Flüssigkeiten auf, die beide Salze in dem Verhältniss enthalten, dass das Natron halb so viel oder mehr beträgt als das Kali, und dies geschieht auch selbst wenn sie so concentrirt sind, dass sie für sich krystallisiren. Dabei steht die Schnelligkeit des Auflösens im Verhältniss zur Menge des

Natrons. In gleicher Art lösen sich rhomboedrische Krystalle in der gesättigten Auflörung von reinem schwefelsaurem Kali oder in Flüssigkeiten auf, die höchstens $\frac{1}{3}$ Natron enthalten, und die Auflösung erfolgt um so schneller, je weniger Natron die Flüssigkeiten (oder je mehr Natron die Krystalle) enthalten.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass das schwefelsaure Ammoniak, obwohl isomorph mit dem schwefelsauren Kali, keine rhomboedrischen Krystalle giebt, wenn seine Auflösung schwefelsaures Natron enthält.

Dagegen verhält sich das chromsaure Kali wie das Sulfat. Neutralisirt man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron, so erhält man rhomboedrische und optisch einaxige Krystalle, welche zu den gewöhnlichen zweigliedrigen des chromsauren Kalis dieselbe Beziehung haben wie die der Sulfate, deren Form auch die ihrige ist. Die Leichtlöslichkeit dieser Salze und die Formverzerrung der Krystalle erschwert jedoch genaue Untersuchungen.

Orthoklas und Albit.

Die Aehnlichkeit und die Unterschiede beider in den Winkeln sind allgemein bekannt, ebenso die Erscheinung, dass Albitkrystalle gewisse Flächen des Orthoklases bedecken und dabei unter sich parallel gestellt sind. Der Verfasser beobachtete an derartigen Verwachsungen von Elba, dass die analogen Flächen beider Mineralien eine parallele Lage haben, wie die der beiden Formen des reinen und des natronhaltigen Kalisulfats. Die Albite sind durchscheinend und zeigen in der Horizontalzone starke Polyedrie, die bei dem Orthoklas fehlt; sie finden sich fast ausschliesslich auf den Prismenflächen (T) des letzteren. Aehnlich ist das Vorkommen von Straskau in Mähren.

Zweifach weinsteinsaurer Strontian

mit 5 Aequivalenten Wasser.

Sr O . 2C4 H2 O5 + 5 aq.

Der Verfasser hat schon früher gezeigt, dass dieses Salz bei gleichem Wassergehalt zwei- und eingliedrig und eingliedrig krystallisirt.*)

Taf. I. Fig. 13. u. 14. sind Durchschnitte der zwei- und eingliedrigen Form.

Taf. I. Fig. 15. u. 16. stellt die eingliedrige dar.

Jene sind nach C, diese nach K vollkommen spaltbar.

• Folgende Uebersicht der gemessenen Winkel giebt die Aehnlichkeit beider Formen zu erkennen; die Flächen d und s sind die hypothetischen Analoga von δ und σ und demgemäss berechnet.

Zwei- und eingliedrige Krystalle Eingliedrige Krystalle

$C': d = 144^{\circ} 15'$	$K':\delta = 144^{\circ} 3'$
$C':p = 124 \ 46$	$K':\pi = 120 21$
C:s = 132 48	$K': \sigma = 135$ 4
C': r' = 103 2	$K': \varrho' = 101 47$
C: o = 123 7	$K': \omega = 122 12$
C': t = 131 1	$K': \tau = 131 58$
$C' : e' = 102 \ 16$	$K':\epsilon' = 97 29$
$C_1: e'' = 102 \cdot 16$	$K: \epsilon'' = 104 0$
r : e' = 115 8	

Die ebenen Winkel von C sind, der Rechnung nach, 112° 37' und 67" 23' die von $K = 113^{\circ}$ 7' und 66" 53'.

die eingliedrigen Krystal'e 22,11 pCt

22,54 ,, im Mittel 22,32 pCt.

die zwei- und eingliedrigen 22,80 "

23,08

im Mittel 22,94 pCt.

Strontian. Die Formel

Sr O . 2 C4 H2 O5 + 5 aq

verlangt: 22,71 Strontian, 57,64 Säure und 19,65 Wasser.

Da es sich um den Beweis der chemischen Identität beider Salze handelt, dürfte man wohl wünschen, der Verfasser hätte sich nicht auf die Bestimmung der Basis allein beschränkt.

^{*)} Atti dell' Accademia di Napoli I. 1863. — Der Verfasser hat bei seinen Analysen nur den Gehalt an Strontian bestimmt. Wenn man seine Resultate unter der Annahme Sr = 44 berechnet, so gaben

Legt man die Krystalle Taf. I. Fig. 14 u. 16 in der bezeichneten Stellung auf einander, so tritt die grosse Aehnlichkeit beider, bei paralleler Spaltbarkeit, von selbst hervor. Indessen ist C' stets kleiner als C, zugleich immer glatt und glänzend, während C etwas höckerig ist; auch vergrössert sich der Krystall leichter von C' aus. Ebenso sind K und K', obgleich beide höckerig sind, es dennoch in verschiedenem Grade. Desgleichen sind o und e sowohl wie p und r stark polyedrisch im Sinne ihrer Zonen mit C, während die analogen Flächen der eingliedrigen Krystalle glatt und glänzend sind. Die Parallelen der Flächen π , ω und ϵ'' fehlen bei letzteren, wogegen in der Zone $K'\pi$ und $K'\omega$ die Flächen δ , σ , τ vorhanden sind, deren Analoga den zwei- und eingliedrigen fehlen.

Beide Arten von Krystallen unterscheiden sich in der Art ihrer Bildung und Zersetzung. Die eingliedrigen bilden sich vorzugsweise leicht und sind sehr geneigt sich in die zwei- und eingliedrigen zu verwandeln, während das Umgekehrte nie erfolgt. Und während die ersteren schon bei 40 Grad trübe werden und die Hälfte des Wassers (8,7 pCt.) verlieren *), verändern sich die zwei- und eingliedrigen Krystalle selbst bei 100 Grad noch nicht.

Die Polysymmetrie dieses Salzes hängt weder mit der Gegenwart oder dem Fehlen eines Bestandtheils noch mit Temperaturverhältnissen zusammen, denn beide Formen bilden sich in derselben Flüssigkeit neben einander. Diese letztere muss aber einen Ueberschuss an Säure enthalten (7 bis 10 Aequivalente), weil das Salz sich in Wasser in einfach weinsteinsauren Strontian und Weinsteinsäure zersetzt; bei allzuviel Säure erhält man wohl Krystalle des vierfach sauren Salzes. Die Krystallisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 10 und 30 Grad; bei höheren schiesst das Salz mit halbem Wassergehalt an. Dabei wurden die Bedingungen in verschiedener Weise modificirt: 1) die Flüssigkeit war so concentrirt, dass sie schon Krystalle absetzte, bevor sie die Temperatur der Umgebung erlangte; 2) sie war es in geringerem Grade, so dass die ersten Krystalle erst nach einigen Stunden erschienen;

^{*) [}Die Hälfte des Wassergehalts beträgt 9,82 pCt und ist = 2½ Aequivalenten, während 2 Aequivalente = 7,86 pCt sein würden. R.]

3) sie war noch weniger concentrirt, so dass die ersten Krystalle nicht vor Ablauf eines Tages sich bilden konnten. ersten Fall entstanden immer nur eingliedrige Krystalle, die sich einige Tage vergrösserten und vermehrten, und denen Krystalle des vierfach sauren Salzes folgten. Im zweiten Fall war der Erfolg derselbe, allein es entstanden später gewöhnlich auch mehr oder weniger zwei- und eingliedrige Krystalle; In diesem Fall fuhren die früher gebildeten eingliedrigen inzwischen fort sich zu vergrössern und zu vermehren; war aber die Menge der zwei- und eingliedrigen grösser, so hörte nach einiger Zeit der Weiterbildung der anderen auf, ja diese lösten sich allmälig wieder auf, während die zwei- und eingliedrigen sich vergrösserten und schliesslich allein übrig blieben, was am besten in bedeckten Gefässen bei etwas über 20 Grad geschah. Bei sehr viel Säure kann es geschehen, dass beide Formen verschwinden und durch Krystalle des vierfach sauren Salzes ersetzt werden. Im dritten Fall sieht man oft einzelne Krystalle beider Formen gleichzeitig anschiessen, aber obwohl mitunter die zwei- und eingliedrigen früher auftraten, gelang es doch niemals, dieselben frei von den eingliedrigen zu erhalten. Taucht man in die Auflösung, die schon einige Krystalle abgesetzt hat, einzelne der beiden Formen, so vergrössern sie sich zu gleicher Zeit.

Sehr geringfügige Umstände müssen demnach die Bildung der einen und der anderen begünstigen; die Versuche zeigen nur, dass bei rascherem Anschiessen die eingliedrigen entstehen.

Die eingliedrige Form verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Glanz und Durchsichtigkeit; besonders grössere Krystalle erhalten nach mehren Wochen schon trübe Stellen, kleine halten sich oft zwei Monate unverändert, und es ist dabei von keinem Einfluss, ob man sie offen oder luftdicht eingeschlossen aufbewahrt. Der Gewichtsverlust, welchen sie dabei erleiden, ist veränderlich und oft kaum bestimmbar. Erwärmt man sie, nachdem sie vollkommen trübe geworden sind, bis 40 Grad, so zerfallen sie nicht und geben auch nicht die Hälfte des Wassers ab, wie sie es doch im frischen Zustande thun. Hieraus folgt, dass das Trübewerden eine Metamorphose ist, durch welche sie sich in ein Aggregat zweiund eingliedriger Krystalle verwandeln; in der That vergrössern

sich die opaken Krystalle in einer Auflösung des Salzes mit den Flächen und dem Typus der zwei- und eingliedrigen. Benutzt man dazu solche, die nur trübe Stellen haben, so erfolgt der Prozess nur auf diesen.

Aber die Umwandlung geht auch, wie schon angedeutet, in der Flüssigkeit vor sich, aus welcher beide Formen sich abgeschieden haben, die zwei- und eingliedrigen Krystalle dringen allmälig in die eingliedrigen ein, tiefe Höhlungen von entsprechender Form in diesen bildend und sie nach und nach verzehrend.

Die Art dieser Umwandlung sucht Taf. I. Fig. 17. in drei verschiedenen Perioden deutlich zu machen. Es seien die punktirten Linien ϱ' , K', π , ϱ'' der Durchschnitt eines ursprünglichen eingliedrigen Krystalls, an dem die trübe Stelle M den Anfang der Metamorphose bezeichnet. Man denke sich ihn nun in eine Auflösung des Salzes von richtiger Concentration gebracht und mehrere Tage in derselben verweilend. Die nächste Folge wird sein, dass M, welches als ein Aggregat sehr kleiner zwei- und eingliedriger Krystalle gedacht werden muss, sich vergrössert, den eingliedrigen Krystall überragt und in seinen Umrissen durch die punktirten Linien C', p, r, r", C angezeigt wird. Nach Verlauf einiger Tage, in denen beide Krystalle sich vergrössert haben, wird ihre Grenze durch die gestrichelt-punktirten Linien, ϱ' , K', π , ϱ'' und C' p, r, r'' Czu bezeichnen sein. Durch den vergrösserten Umfang, den der zwei- und eingliedrige Krystall jetzt erlangt hat, sieht man offenbar, dass der auf dem eingliedrigen befestigte Theil sich in gleicher Art vergrössert hat wie der freie, von der Flüssigkeit bedeckte, und dass letzterer sein Anwachsen dem aufgelösten Salz, jener aber der Masse des eingliedrigen Krystalls verdankt. Wieder ein späteres Stadium deuten die in Strichen ausgezogenen Grenzen beider Krystalle an, wobei auch C über das Niveau von K hervorgetreten ist.

Diese Umwandlung unterscheidet sich von der, welche die Krystalle von schwefelsaurem Kali zeigen, insofern als bei letzterem die neuen Krystalle mit den alten in vollkommnerem Zusammenhang stehen, während die des weinsteinsauren Salzes eine blosse oberflächliche Berührung erkennen lassen.

Zweifach traubensaures Natron.

 $Na.2C^4H^2O^5+3aq.$

Schon bei Gelegenheit der Polyedrie wurde zweier Formen dieses Salzes Erwähnung gethan, die sich zwar auf den ersten Blick unterscheiden, deren genaues Studium indessen nicht leicht ist.

Taf. I. Fig. 18 stell: die eingliedrige Form dar; Taf. I. Fig. 19 die zweite, welche entweder zwei- und eingliedrig, oder nach Ansicht des Verfassers zweigliedrig-hemiedrisch (nach Art des Humits) ist.

Die Spaltungsflächen sind bei beiden mit C bezeichnet. Eingliedrige Krystalle. Zweigliedrige Krystalle.

(Fig. 18.) (Fig. 19.) Flächenbezeichnung: A = 100A = 100B = 010C = 011 $i = 0\overline{1}1$ C = 001 $e = 10\tilde{1}$ $\beta = 023$ u = 013 $o = 01\overline{1}$ v = 011a = 015u = 021 $v = 0\overline{1}7$ n = 121ε = **4**011 $m = 3\overline{1}1$ Kantenwinkel: $*C:v = 143^{\circ} 1'$ $^*C: v = 142^{\circ} 44'$ C: o = 133 12C: u = 119 24 $C:\beta = 105 \ 44$

 $C': v = 132 \ 15$ C: u = 118 42*C':B = 103*C':e = 96 37C:i = 100 38C: A = 127 51C: m = 106*A:B =99 16 u:m=124 18 e: B = 113 51 $C:\epsilon = 132 37$ A:n = 116 12 $u : \epsilon = 109 24$ C:nC: A = 90= 99 14 • Axenverhältniss a:b:c=

1:1,7477:1,4369 1:0,5610:2,9887

Axenwinkel: $a:b = 112^{\circ} 59'$

a:c = 47 27b:c = 114 43 Der Verfasser bestimmte lediglich den Gehalt an Natron und erhielt aus den eingliedrigen Krystallen 16,29 pCt., aus den zweigliedrigen 16,23 pCt. Natron. Die Berechnung der Formel giebt 16,32 pCt.

Beide Formen zeigen nahe Uebereinstimmung der Winkel in der Zone C, v, u, B, o; resp. C, v, u, β , o; den zweigliedrigen fehlen die entsprechenden Flächen von A, e, n und den eingliedrigen die entsprechenden von A, ϵ , m, was so zu sagen die nothwendige Folge des Symmetrietypus beider ist.

Beide sind aber häufig Zwillinge.

Die eingliedrigen Zwillinge, welche häufiger und grösser als die einfachen Krystalle sind, kommen nach zwei Gesetzen vor: 1) die Zwillingsaxe steht senkrecht auf C (Taf. I. Fig. 20); meist greift der eine Krystall über die Zwillingsgrenze hinaus in den anderen ein, so dass Durchwachsungen (Taf. I. Fig. 21 a. u. b.) entstehen; 2) die Zwillingsaxe ist parallel der Zonenaxe BC; dieser Fall ist seltener und bringt immer Durchwachsungen hervor (Taf. I. Fig. 22 a. u. b. und 23), welche sich in der Regel mehrfach wiederholen.

Die Flächen o, B, u, v sind stark polyedrisch im Sinne ihrer Zonenaxe; A ist, wenigstens bei den Zwillingen, immer gewölbt.

Die zweigliedrigen Zwillinge sind im Gegensatz seltener und kleiner als die einfachen Krystalle. Die Zwillingsaxe steht senkrecht auf u (Taf. I. Fig. 24 u. 25); sie zeigen die Flächen u, welche den einfachen fehlen, wogegen v, β und m an ihnen nicht vorkommen.

Die Umstände, unter denen sich beide Formen dieses Salzes bilden, sind denen sehr ähnlich, die beim zweifach weinsteinsauren Strontian gelten. Bei raschem Anschiessen entstehen die eingliedrigen, bei langsamem die zweigliedrigen Krystalle.

Ein grosser Unterschied liegt aber darin, dass ihre Umwandlung in keiner Weise gelingt, dass beide Formen beim Aufbewahren sich nicht verändern. Wenn aus einer Auflösung blos eingliedrige Krystalle oder viele derselben mit wenigen zweigliedrigen sich abgesetzt haben, so fahren beide langsam fort sich zu vergrössern. Ueberwiegt aber die Menge der zweigliedrigen, so fahren blos diese fort, sich zu vermehren, indem die eingliedrigen nach und nach ganz verschwinden.

Schwefelsaures Nickeloxyd.

Dieses Salz krystallisirt sowohl mit 6 als mit 7 Aequivalenten Wasser.

Das Hydrat mit 7 Aequivalenten Wasser zeigt immer eine zweigliedrige Form (die des Bittersalzes und Zinkvitriols), nämlich langgestreckte, rhombische, fast rechtwinklige Prismen, durch die Flächen eines Rhombenoktaeders zugespitzt. Sie sind smaragdgrün, erhalten sich in feuchter Luft lange, werden aber sonst undurchsichtig.

Das Hydrat mit 6 Aequivalenten Wasser ist ein schönes Beispiel von Dimorphie, da es ebensowohl viergliedrig als zwei- und eingliedrig krystallisirt.

Die viergliedrige Form, Taf. I. Fig. 26, zeigt die Flächen $A=100,\ B=010,\ m=110,\ n=320,\ u=111,$ $o=211,\ e=311.$

Hieraus folgt das Axenverhältniss a:b=1:0,5232.

Die Krystalle sind mehr blaugrün, spaltbar nach A und unveränderlich an der Luft.

Die zwei- und eingliedrige Form Taf. I. Fig. 27 ist eine Combination der Flächen A = 100, B = 010, e = 110, $u = 1\overline{10}$, o = 210, $v = 2\overline{10}$, p = 011, m = 111, $r = 1\overline{11}$, n = 211, $q = 2\overline{11}$, $s = 1\overline{22}$.

$$A:B = 99^{\circ} 19'$$
 $A:o = 120 14$
 $A:u = 124 21$
 $A:v = 104 16$
 $B:m = 125 44$
 $m:m' = 92 0$
*A:p = 95 32

**B:p = 126° 34'
**A:q = 131 44

B:q = 70 54

A:q:q' = 105 57

A:r = 111 40

B:r = 68 20

r:r' = 82 50

A:s = 98 33

B:s = 56 29

s:s' = 74 6

Hieraus folgt a:b:c=1:0.8259:0.6046; $a:b=80^{\circ}41'$.

Die Krystalle sind smaragdgrün und spaltbar nach A.
Ein Vergleich beider Formen überzeugt, dass keine krystallonomische Beziehung zwischen ihnen stattfindet.

Die chemische Gleichheit beider wurde durch die Bestimmung des Wassers und der Säure festgestellt.

Gefunden		Berechnet	
Vie	ergl. Kryst.	Zwei- u. eingl. Kryst.	NiS+6aq
Wasser	40,92	40,86	54 = 41,22
Schwefelsäur	e 30,89	30,82	40 = 30,53
Nickeloxyd			37 = 28,25
			$\overline{131}$ $\overline{100}$.

Höhere Temperatur oder ein Ueberschuss an Säure bedingen die Entstehung des Hydrats mit 6 Aequivalenten Wasser: niedere Temperatur und wenig oder keine freie Säure liefern die zweigliedrigen Krystalle mit 7 Aequivalente Wasser. Durch Abänderung der Bedingungen werden die Resultate jedoch sehr mannigfaltig. So kann man aus neutralen Auflösungen unter 34 Grad blos zweigliedrige Krystalle (mit 7 Aequivalenten Wasser), bei dieser Temperatur diese neben zwei- und eingliedrigen, bei höherer letztere allein erhalten. Auch bei sauren Auflösungen ist die Temperatur und die Menge der Durch Zusatz von 1 Aequivalent der-Säure von Einfluss. selben bilden sich bei 20 bis 26 Grad zuerst zwei- und eingliedrige, dann zweigliedrige Krystalle. Bei mehr Säure und solcher Concentration, dass die Krystalle sich erst nach einigen Tagen bilden, kann man alle drei Formen zugleich erhalten. Nach einiger Zeit, während der die viergliedrigen immer grösser werden, verschwinden die zwei- und eingliedrigen allmälig ganz. Während dem bleiben die zweigliedrigen unverändert, wenn sie mit den eingliedrigen nicht in Berührung waren. Wo dies aber der Fall ist, dringen die viergliedrigen auch in sie ein und vergrössern sich auf ihre Kosten, wogegen die zweigliedrigen und zwei- und eingliedrigen Krystalle keine solche Wirkung auf einander ausüben, sondern sich blos aneinander legen und unabhängig fortwachsen. Sind die Umstände sonst dieselben, ist aber die Concentration grösser, so dass die Flüssigkeit beim Abkühlen krystallisirt, so entstehen blos zwei- und eingliedrige Krystalle, denen bei weniger Säure zweigliedrige folgen.

Die viergliedrigen Krystalle können sich durch Metamor-

phose aus den zwei- und eingliedrigen bilden und beide können aus den zweigliedrigen entstehen. Die letzteren, aus neutralen Auflösungen erhalten, werden an der Luft stellenweise trübe, zuletzt ganz undurchsichtig, sind dann im Innern körnig, ohne dass sich bestimmte Formen erkennen lassen. Erwärmt man sie aber auf 40 Grad, so gehen sie (unter Verlust eines Aequivalents Wasser) in die zwei- und eingliedrigen über, deren Flächen unter Umständen erkennbar sind. Bleiben diese auf Fliesspapier liegen, so erleiden sie abermals eine Verwandlung, nämlich in die viergliedrige Form. Die aus sauren Auflösungen angeschossenen zweigliedrigen Krystalle gehen unmittelbar in viergliedrige über, wenn sie an der Luft trocken werden und zwar um so schneller, je mehr Säure die Mutterlauge enthielt, so dass die eingeschlossene und die anhängende Säure von wesentlichem Einfluss zu sein scheint.

Die Metamorphose der zwei- und eingliedrigen Form in die viergliedrige erfolgt in verschiedener Art. Ist sie in neutralen Auflösungen über 35 Grad gebildet, so werden die Krystalle, aus der Flüssigkeit herausgenommen, sehr bald undurchsichtig, wiewohl einzelne Stellen sich öfter dauernd klar erhalten. Im frischen Zustande ohne deutliche Spaltbarkeit, zeigen sie an den veränderten Stellen unterbrochene Spaltungsrichtungen in verschiedenster Lage, offenbar die Folge ihrer Umwandlung in regellos gelagerte viergliedrige Krystalle. Grössere zwei- und eingliedrige Krystalle aus saurer Auflösung verwandeln sich in wenig Tagen vollständig in viergliedrige, aber auch hier liegen diese unter sich und gegen den ursprünglichen Krystall ganz regellos. Wenn sich die zweiund eingliedrigen Krystalle in sauren Auflösungen langsam gebildet haben, so sind sie viel beständiger, als wenn dies rasch oder in neutralen Flüssigkeiten erfolgte.

Die allgemeinen Schlüsse, welche der Verfasser aus seinen Untersuchungen zieht, sind folgende:

Wenn die geometrische Form der Krystalle einer Substanz dieselbe bleibt, das Symmetriegesetz aber in Folge einer Aenderung der physikalischen Eigenschaften ein anderes wird, so besitzt die Substanz "Polysymmetrie."

Polysymmetrische Substanzen haben zwei wesentliche Eigenschaften: 1) die Flächen und Spaltungsrichtungen der

beiden Typen sind vollkommen analog; 2) bei Aneinanderlagerung derselben sind die analogen Flächen einander parallel.

Diese beiden Eigenschaften unterscheiden polysymmetrische Substanzen von polymorphen (heteromorphen, dimorphen).

Bei allen aber ist eine Form beständiger als die andere.

Die Ursache der Polysymmetrie ist bei den verschiedenen Substanzen verschieden, gleichwie die der Polymorphie. Zuweilen bilden sich in derselben Flüssigkeit gleichzeitig polysymmetrische Krystalle von verschiedener Symmetrie oder dimorphe Krystalle von geometrisch verschiedener Form.

