

DAS WESEN DER ISOMORPHIE

UND DIE

FELDSPATHFRAGE

VON

Dr. Aristides Brezina.



*(Aus den Mineralogischen Mittheilungen, gesammelt von G. Tschermak
1875. Heft I.)*

WIEN.

ALFRED HÖLDER

K. K. UNIVERSITÄTS- BUCHHÄNDLER.

Rothenthurmstrasse 15.

III. Das Wesen der Isomorphie und die Feldspathfrage.

Von Dr. Aristides Brezina.

Seit Mitscherlich die Beobachtung machte, dass gewisse Substanzen von analoger chemischer Zusammensetzung in nahezu gleichen Formen krystallisiren, sind zahlreiche einschlägige Thatsachen gesammelt worden, welche die ursprünglich engen Grenzen dieser Erscheinung nach beiden Seiten, der chemischen und der krystallographischen, so weit hinausgerückt haben, dass einerseits Substanzen mit verschiedener Zahl von Molecülen, von verschiedener Werthigkeit und verschiedener Sättigung, andererseits Krystalle mit wesentlich anderer Spaltbarkeit und mit Elementen, die nur nach Multiplication mit Brüchen wie: $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{4}{5}$ in einander übergeführt werden können, als isomorph betrachtet wurden.

Soll der Begriff der Isomorphie nicht jede theoretische Bedeutung verlieren, so muss diesem Zustande des Schwankens ein Ende gemacht werden; es müssen die zum Theil ganz disparaten Erscheinungen, welche gegenwärtig von den verschiedenen Autoren unter dem gemeinschaftlichen Namen verstanden werden, getrennt und jede auf exacte Weise definirt werden.

Der Eintheilungsgrund soll aber nicht willkürlich sein, sondern eine theoretische Bedeutung haben, wodurch dem Uebelstand vorgebeugt wird, dass wie bisher die einzelnen Beobachter auf gänzlich verschiedenen Standpunkten stehen, was einen Ausbau der Theorie sehr erschweren muss.

Wir werden sehen, dass die Annahme der atomistischen Hypothese allein genügt, um eine solche theoretische Grundlage zu schaffen; auf dieser Grundlage fortschreitend gelangen wir zu Unterscheidungen, welche, wie sich ergeben wird, alle scheinbaren Widersprüche und Abweichungen des Verhaltens in genügender Weise erklären.

I. Deduction aus der atomistischen Hypothese.

Wir setzen die Annahme, dass die Raumerfüllung der Körper keine continuirliche sei, dass also die Materie aus durch Zwischenräume von einander getrennten Theilen bestehe.

Diese von einander getrennten, entweder untereinander alle gleichartigen oder ungleichartigen (aus einer oder mehreren Substanzen

bestehenden) Theile zeigen eine Reihe von Gleichgewichts- oder Bewegungs-Erscheinungen, welche man im Allgemeinen als physikalische Erscheinungen bezeichnet, und welche naturgemäss von der gegenseitigen Stellung der Theilchen abhängen.

Die Beobachtung hat nun ganz allgemein gezeigt, dass in krystalisirten Medien diese physikalischen Erscheinungen an allen Stellen eines und desselben Krystalles vollständig identisch sind; dass sie also nicht von der absoluten Lage, sondern lediglich von der Richtung im Krystalle abhängen; so also, dass längs zweier Linien im Krystalle, welche einen von 0° , 360° . . . verschiedenen Winkel mit einander einschliessen, im Allgemeinen verschiedene physikalische Verhältnisse herrschen werden, während zwei Linien, welche einander gleichsinnig parallel sind, gleiches physikalisches Verhalten besitzen werden, an welcher Stelle des Krystalles sie auch gelegen sein mögen.

Daraus ergibt sich mit Nothwendigkeit der Schluss, dass auch die Vertheilung der den Krystall zusammensetzenden Partikel an allen Stellen des Krystalles dieselbe sei.

Diese Gleichheit der Vertheilung bedingt unmittelbar, dass längs einer geraden Linie dieselben Zustände sich in gleichen Perioden wiederholen ¹⁾.

Wenn wir daher die Centra zweier beliebiger, einander gleicher und parallel gestellter Partikel (die zunächst als einfach oder als Molecül-Complexe gedacht werden können) durch eine gerade Linie verbinden, so ist diese Linie auf ihrem ganzen Verlaufe innerhalb des Krystalles mit gleich weit von einander abstehenden, congruenten, parallel gestellten Partikeln besetzt; und eine jede ihr parallele, durch ein Partikel-Centrum gehende Gerade zeigt die Partikel in derselben Orientirung und mit denselben gegenseitigen Abständen.

Aus dieser Eigenschaft der gleichmässigen Vertheilung lassen sich mit Nothwendigkeit alle diejenigen Anordnungsweisen ermitteln, welche mit der Gleichmässigkeit, somit, weil diese eine nothwendige Folge der atomistischen Constitution, auch mit letzterer vereinbar sind ²⁾.

¹⁾ Wiener, Grundzüge der Weltordnung, 1863, pag. 86, und Atomenlehre, 1869, pag. 82. hat diese Consequenz bestritten und Sohncke, Crelle-Borchardt, LXXVII., pag. 47, 1873, nach Wiener's Voraussetzungen die in einer Ebene möglichen Verteilungsarten aufgesucht. Es ist jedoch der Einwand Wiener's aus zwei Gründen nicht entscheidend; einmal, weil längs paralleler, gerader Linien Gleichheit des physikalischen Verhaltens herrscht, folglich auch längs paralleler gerader Linien sich derselbe physikalische Zustand wiederholen muss; sodann, weil, wie ich an anderer Stelle nachweisen werde, die unter Wiener's Voraussetzungen (einer sich nach beliebigen, periodisch congruent gebrochenen Linien wiederholenden Gleichmässigkeit) möglichen Complexe mit den aus unseren Prämissen erhaltenen vollkommen identisch sind, sich also nicht durch die *Anordnung* der obersten, periodischen Gruppen, sondern lediglich durch die *Beschaffenheit* derselben unterscheiden.

²⁾ Diese allein möglichen Anordnungsweisen wurden zuerst aufgefunden und ohne Angabe eines Beweises veröffentlicht von Frankenheim, Cohäsionslehre, 1835, pag. 311 und Nov. Act. Ac. Nat. Cur. XIX. (2) 471. 1842. Frankenheim erklärte, in die Richtigkeit der atomistischen Annahme überhaupt Zweifel zu setzen und deshalb keinen Beweis mittheilen zu wollen. Den Beweis mit Zugrundelegung der Annahme einer netzförmigen Anordnung gab Bravais Ec. polyt. Journal Cah. XXXIII. vol. XIX. pag. 1. 1850, und in einer kürzeren Form, ausgehend vom Principe der an allen Stellen eines krystallinischen Mediums gleichmässigen Vertheilung Sohncke Pogg, Ann. CXXXII. pag 75. 1867.

Es ergibt sich nun, dass nur 14 verschiedene Anordnungsweisen möglich sind :

1. nach schiefwinkligen Parallelepipeden,
2. nach schiefen, rhombischen Säulen,
3. nach geraden, rhomboïdischen Säulen,
4. nach geraden, rhombischen Säulen,
5. nach geraden, rhombischen Säulen, deren Centrum ein Partikel trägt,
6. nach rechtwinkligen Parallelepipeden,
7. nach rechtwinkligen Parallelepipeden, deren Centrum ein Partikel trägt,
8. nach Rhomboedern,
9. nach geraden, quadratischen Säulen,
10. nach geraden, quadratischen Säulen, deren Centrum ein Partikel trägt,
11. nach geraden, regulären, dreiseitigen Säulen,
12. nach Würfeln,
13. nach Würfeln, deren Centrum ein Partikel trägt,
14. nach Würfeln, deren Flächen-Centra je ein Partikel tragen.

Eine Betrachtung dieser Complexe lehrt, dass dieselben nur zum Theil bestimmt sind ; und zwar bleiben als zu bestimmende Constanten (Elemente) übrig :

- bei 1. 6 Elemente, nämlich drei Winkel, zwei Längenverhältnisse und eine absolute Länge ;
- bei 2. und 3. 4 Elemente, ein Winkel, zwei Längenverhältnisse, eine absolute Länge ;
- bei 4., 5., 6., 7. 3 Elemente, zwei Längenverhältnisse, eine absolute Länge ;
- bei 8. 2 Elemente, ein Winkel, eine absolute Länge ;
- bei 9., 10., 11. 2 Elemente, ein Längenverhältniss, eine absolute Länge ;
- bei 12., 13., 14. 1 Element, eine absolute Länge.

Andererseits ergibt sich, dass diese 14 Anordnungsweisen sich durch ihre Symmetrie-Verhältnisse unterscheiden. Wenn wir nämlich unter einer *Symmetrie-Ebene* eine derartige Ebene verstehen, dass zu beiden Seiten derselben vollständige Gleichheit der Anordnung herrscht, so finden wir für die verschiedenen Anordnungsweisen folgendes Verhalten, wobei wir alle Anordnungsweisen gleicher Symmetrie als zum selben Krystall-System gehörig bezeichnen :

1. Keine Symmetrie-Ebene. *Triklines System*.
2. und 3. Eine Symmetrie-Ebene. *Monoklines System*.
- 4—7. Drei aufeinander senkrechte Symmetrie-Ebenen. *Prismatisches System*.
8. Drei, in einer Geraden sich schneidende Symmetrie-Ebenen, gegenseitig unter 60° geneigt. *Rhomboedrisches System*.
9. und 10. Vier, in einer Geraden sich schneidende, unter 45° gegeneinander geneigte, und eine fünfte zu den vier ersteren senkrechte Symmetrie-Ebene. *Tetragonales System*.

11. Sechs, in einer Geraden sich schneidende, unter 30° gegen einander geneigte, und eine siebente, zu den sechs ersteren senkrechte Symmetrie-Ebene. *Hexagonales System*.

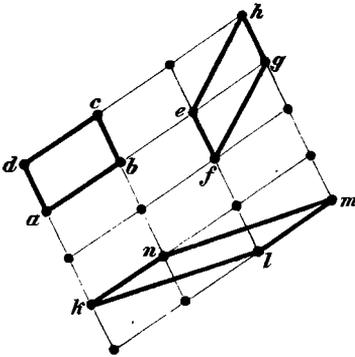
12.—14. Drei zu einander senkrechte und sechs, die Winkel je zwei der ersteren halbirende Symmetrie-Ebenen. *Tesserales System*.

Alle diese Reticular-Complexe sind durch eine Reihe von Eigenschaften ausgezeichnet, welche eine weitgehende Anwendung gestatten.

Eine jede Ebene, welche durch drei nicht in einer Geraden liegende Partikel hindurchgelegt wird, ist eine mögliche Krystallfläche des betreffenden Complexes.

Eine jede Gerade, welche durch zwei Partikel hindurchgelegt wird, ist eine mögliche Krystallkante des betreffenden Complexes.

Fig. 1.



Construiren wir für irgend eine Reticular-Ebene (also irgend eine mögliche Krystallfläche) ein solches Parallelparallelogramm, dass die vier Ecken durch Partikel gebildet werden und dass ausser diesen vier Partikeln weder im Innern, noch auf den Seiten des Parallelparallelogrammes weitere Partikel gelegen sind ($abcd$, $efgh$, $klmn$), so nennen wir ein solches Parallelparallelogramm ein *erzeugendes*, weil wir, wenn uns ein beliebiges erzeugendes Parallelparallelogramm einer Reticular-Ebene gegeben ist, im Stande sind, das ganze ebene Netz aus demselben zu construiren.

Einfache geometrische Betrachtungen lehren nun den wichtigen Satz, dass für eine und dieselbe Reticular-Ebene alle erzeugenden Parallelparallelogramme denselben Flächeninhalt haben, also

$$\text{area } abcd = \text{area } efgh = \text{area } klmn = \dots$$

Dieser Flächeninhalt ist also eine für die betreffende Ebene charakteristische Constante, welche wir die *Reticular-dichte* dieser Ebene nennen.

Wählen wir drei beliebige, nicht in einer Ebene gelegene Reticular-Linien als Axen, und bezeichnen wir die Distanz zweier benachbarter Partikel auf jeder dieser Axen als den *Reticular-Parameter* der betreffenden Axe. so können wir eine jede Reticular-Ebene durch eine Gleichung darstellen, welche ausser den laufenden Coordinaten noch vier constante Grössen enthält; drei von diesen sind ganzzahlig und für alle untereinander parallele Reticular-Ebenen dieselben; sie heissen die *Indices* des betreffenden Systemes paralleler Ebenen; die vierte Constante ist ebenfalls ganzzahlig und für alle parallelen Ebenen verschieden; sie heisst die *Ordnungszahl* der Ebene und giebt an, die wievielte Parallel-Ebene die betreffende, vom Durchschnittspunkte der Axen an gerechnet, ist, wobei die durch den Axenursprung selbst hindurchgehende als die 0-te bezeichnet wird.

Wir sind nun im Stande, für einen jeden gegebenen Complex eine Gleichung aufzustellen, in welcher die Reticulardichte einer beliebigen Fläche gegeben ist als Function der Indices der Reticular-Ebene und der oben erwähnten, durch Versuche zu ermittelnden Elemente des betreffenden Complexes; die Ordnungszahl der Ebene erscheint in dieser Gleichung nicht, weil ja die Reticulardichte für alle einander parallelen Ebenen dieselbe sein muss.

Wenn wir für irgend einen Complex diese Berechnung für jede einzelne Fläche durchführen, so werden wir im Allgemeinen ein Aufsteigen der Reticulardichte von den Flächen mit einfachen, niedrigen Indices zu denen mit complicirten, grossen Indices bemerken; nachdem aber gleichzeitig die Erfahrung lehrt, dass sich jederzeit für die Formen einer Substanz solche Axen wählen lassen, dass die häufigsten und am grössten ausgebildeten Formen die einfachsten Indices erhalten, so können wir einen gesetzmässigen Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen vermuthen; wir können sodann für einen Krystall, dessen Krystall-System wir kennen, unter den in dem betreffenden System möglichen Anordnungsweisen diejenige herauswählen, für die bei dem gewählten Axen-Systeme die nach ihrer beobachteten Häufigkeit und Ausdehnung geordneten Flächen in ihrer Reihenfolge möglichst übereinstimmen mit den nach aufsteigender, berechneter Reticulardichte angeordneten.

Führen wir diese Parallelstellung an denjenigen Substanzen durch, welche einen genügenden Flächenreichtum und eine solche Häufigkeit des Vorkommens besitzen, dass wir ein sicheres Urtheil über die herrschenden und untergeordneten Flächen fällen können, so zeigt sich uns die merkwürdige Thatsache, dass, falls die betreffende Substanz *Spaltbarkeit* besitzt, die letztere immer nach der Fläche mit niedrigster Reticulardichte oder, wenn verschiedene Spaltungsrichtungen vorhanden, nach den Flächen kleinster Reticulardichte gerichtet sind.

Diese Erscheinung, welche innerhalb der durch äussere Störungen (fremde Beimengungen etc.) verursachten Abweichungen regelmässig auftritt, lässt eine sehr annehmbare Erklärung zu.

Wir finden nämlich auf dem Wege einfacher Berechnung, dass für irgend ein System paralleler Reticular-Ebenen der senkrechte Abstand zweier benachbarter Ebenen der Reticulardichte dieser Ebenen verkehrt proportional ist. Setzen wir nun die sehr wahrscheinliche Annahme, dass zwei Partikel aufeinander eine gewisse Anziehung ausüben, welche mit zunehmender Entfernung derselben von einander in irgend einem Verhältnisse abnimmt, so finden wir, dass die Partikel irgend einer Reticular-Ebene sowohl untereinander, als auch auf die Partikel einer Nachbar-Ebene eine Gesammtanziehung äussern, welche wir, erstere die *tangentielle*, letztere die *normale Cohäsion* der betreffenden Reticular-Ebene nennen können. Je grösser nun der senkrechte Abstand zweier Nachbar-Ebenen, desto geringer die normale Cohäsion, mit der sie aufeinander anziehend wirken, desto leichter werden also diese beiden Ebenen durch eine äussere Kraft von einander getrennt werden können; der senkrechte Abstand ist aber um so grösser, je kleiner die

Reticulardichte der betreffenden Ebenen; also *die leichteste Spaltbarkeit muss nach den Ebenen mit kleinster Reticulardichte gerichtet sein.*

Dieses Gesetz einmal als richtig erkannt, hilft uns in denjenigen Fällen, wo die Beobachtung der Flächenhäufigkeit und Ausdehnung eine noch mangelhafte ist, die Zugehörigkeit einer krystallisirten Substanz zu einer der 14 Anordnungsweisen zu bestimmen.

Wir besitzen also nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse die Möglichkeit, die wirkliche Anordnung der Partikel im Krystall für irgend eine Substanz bis auf eine Constante, nämlich die *absolute Länge* oder die Längeneinheit, zu berechnen; diese Längeneinheit ist eine Molecular-Constante, welche aus der Beobachtung der Krystallform und Spaltbarkeit insolange nicht ableitbar ist, als wir die letztere nicht in ihrem absoluten Betrage ermitteln können.¹⁾

Die Wahrnehmung nun, dass die bisher sogenannte Isomorphie zweier Substanzen durchschnittlich zwei Bedingungen erfüllte, die Gleichheit der Spaltbarkeit und die Möglichkeit, die Formen beider Substanzen ungezwungen auf einander sehr nahestehende Axen-Systeme beziehen zu können, giebt uns ohneweiters die einzige naturgemässe Definition des Begriffes Isomorphie:

Zwei derselben Anordnungsweise angehörige Substanzen sind isomorph, wenn die mittelst der Spaltbarkeit, Flächenhäufigkeit und Flächenausdehnung ermittelte Anordnung der Partikel in beiden die für die Beobachtung freibleibenden Elemente exclusive der absoluten Länge als nahezu gleich ergeben.

Der Betrag, bis zu welchem die analogen Elemente zweier Substanzen differiren dürfen, ohne die Isomorphie aufzuheben, lässt sich nun allerdings nicht mit Genauigkeit angeben; er hängt wesentlich ab von der Anzahl unbestimmter Constanten; während nun im tesserale System gar keine, im hexagonalen, tetragonalen und rhomboedrischen Winkel-Differenzen von ungefähr $1/2^\circ$, im prisinatischen von etwa 1° , im monoklinen von $1 1/2^\circ$, im triklinen von 2° das ungefähre Durchschnittsmaass der Abweichungen zwischen den Winkeln isomorpher Substanzen bilden, müssen die gestatteten Maxima dieser Differenzen, ebenfalls steigend mit zunehmender Anzahl unbestimmter Constanten, etwa als das Dreifache der Durchschnittsmengen genommen werden.

Die Bedingung, dass beide Substanzen derselben Anordnungsweise angehören, schliesst die weitere Bedingung ein, dass sie dasselbe Krystall-System besitzen.

¹⁾ In dem Werke Exner's, Untersuchungen über die Härte an Krystallflächen. Preisschrift. Wien, 1873. 8^o, wird der enge Zusammenhang zwischen Härte und Spaltbarkeit nachgewiesen. Nach dem gegenwärtigen Masse der erreichbaren Genauigkeit hängt die Härte, d. i. die Belastung, bei der eine nach einer Richtung geführte Spitze in einen Krystall eindringt, lediglich von der Lage und Güte der Spaltungsebenen und von einer nach allen Richtungen gleichen Molecular-Constante ab, welche letztere jedoch so sehr durch die Oberflächen-Beschaffenheit influencirt wird, dass die geringste Verschiedenheit des Schlifses oder der natürlichen Rauigkeit eine sehr bedeutende Variation derselben hervorbringt, so dass vorläufig lediglich das gegenseitige Verhältniss der Güte zweier Spaltungsebenen annäherungsweise ermittelt werden kann.

Ein Beispiel von Isomorphie geben uns *Kassiterit*, *Rutil* und *Zirkon*, welche tetragonal, Anordnung 10 nach geraden centrirten quadratischen Säulen krystallisiren:

Kassiterit: Spaltbar (100) und (110) $a : a : c = 1 : 1 : 0.9512$.

Rutil: Spaltbar (100) (110) (101) $a : a : c = 1 : 1 : 0.9110$.

Zirkon: Spaltbar (100) (101) $a : a : c = 1 : 1 : 0.9057$.

Das Quadrat der Reticulardichte einer Fläche (hkl) ist für

	h+k+l gerade	h+k+l ungerade
Kassiterit: $S^2hkl = C_1$	$(h^2+k^2+1.1 l^2)$	$C_1 \cdot 4 (h^2+k^2+1.1 l^2)$
Rutil:	$C_2 (h^2+k^2+1.2 l^2)$	$C_2 \cdot 4 (h^2+k^2+1.2 l^2)$
Zirkon:	$C_3 (h^2+k^2+1.2 l^2)$	$C_3 \cdot 4 (h^2+k^2+1.2 l^2)$

worin $C_1 C_2 C_3$ von hkl unabhängige Constanten sind ¹⁾.

Auch der andere Fall, Aehnlichkeit der Elemente bei ungleichem Systeme ist von Bedeutung und soll den von Scacchi²⁾ gewählten Namen *Polysymmetrie* erhalten.

Zwei Substanzen verschiedenen Systemes sind polysymmetrisch, wenn die mittelst der Spaltbarkeit, Flächenhäufigkeit und Flächenausdehnung ermittelte Anordnung der Partikel in beiden die für die Beobachtung freibleibenden Elemente exclusive der absoluten Länge als nahezu gleich ergeben, wobei ein oder mehrere unveränderliche Elemente der höher symmetrischen Substanz wie freibleibende zu betrachten sind.

Zwei polysymmetrische Substanzen sind beispielsweise *Beryllsulfat* $BeSO_4 + 4H_2O$ und *Beryllseleniat* $BeSeO_4 + 4H_2O$, ersteres tetragonal, Anordnung 10 nach centrirten quadratischen Säulen $a : a : c = 1 : 1 : 0.9461$, letzteres prismatisch Anordnung 5 nach centrirten geraden rhombischen Säulen $a : b : c = 1 : 0.9602 : 0.9025$; beide ohne merklliche Spaltbarkeit.

Die Reticulardichten sind für:

	(h+k+l) gerade	h+k+l ungerade
Sulfat: $S^2hkl = C_1$	$[0.9 h^2 + 0.9 k^2 + l^2]$	$C_1 \cdot 4 [0.9 h^2 + 0.9 k^2 + l^2]$
Seleniat:	$C_2 [0.8 h^2 + 0.9 k^2 + l^2]$	$C_2 \cdot 4 [0.8 h^2 + 0.9 k^2 + l^2]$

Sowohl bei unserer Definition der Isomorphie als auch der der Polysymmetrie haben wir keinerlei Voraussetzungen über die chemischen Beziehungen zwischen den beiden Substanzen gemacht, um zunächst ein einfaches Factum durch einen bestimmten Namen zu bezeichnen; wir werden auf diese Verhältnisse im dritten Abschnitte zurückkommen.

Der Fall der Verschiedenheit der Elemente zweier verschiedener Substanzen wird, als der allgemeine, regelmässige, nicht besonders benannt.

Die Verschiedenheit der Anordnungsweise bei gleicher Substanz wird mit dem Ausdrucke *Dimorphie* (*Polymorphie*) bezeichnet.

¹⁾ Vergl. über die Art dieser Berechnung Bravais Ec. pol. Journal Cah. XXXIV. vol. XX, pag. 156. 1851.

²⁾ Torino Mem. Ac. Sc. 2. XXII. pag. 1, 1862. — Napoli Atti Ac. Sc. I. Nr. 11. 1863. ibid. II. Nr. 9. 1865.

Eine Substanz ist dimorph (polymorph), wenn sie zwei (mehrere) Modificationen von gleicher procentueller chemischer Zusammensetzung und verschiedener Anordnungsweise besitzt.

Kohlensaurer Kalk CaCO_3 ist dimorph als *Calcit* rhomboedrisch, Anordnung 8 nach Rhomboedern $\xi = 101^\circ 54' 6''$ Spaltbarkeit nach dem Rhomboeder (100) und *Aragonit* prismatisch, Anordnung 7 nach centrirten rechtwinkligen Parallelepipeden $a : b : c = 1 : 1.6055 : 1.1571$ Spaltbarkeit (010) deutlich (110) (011) unvollkommen.

Calcit $S^2hkl = C_1 [h^2 + k^2 + l^2 + 0.52(kl + lh + hk)]$

h+k+l gerade | h+k+l ungerade

Aragonit $S^2hkl = C_2 [1.34h^2 + 0.52k^2 + l^2] \mid C_2 \cdot 4 [1.34h^2 + 0.52k^2 + l^2]$.

Eine Erscheinung, welche von Groth ¹⁾ als Aeusserung der von ihm so genannten *Morphotropic*, des Variirens einzelner chemischer Radicale bei sonst gleichen Verbindungen definirt wird, ist die Identität (innerhalb der für Isomorphie gestatteten Schwankungen) der Winkel in einer Zone bei zwei Verbindungen, während die übrigen Zonen verschieden sind. Diese Erscheinung, welche auch bei dimorphen Substanzen ausserordentlich häufig eintritt, ist im Allgemeinen nicht von einer Uebereinstimmung der Anordnung in der betreffenden Zone, also auch nicht von analoger Spaltbarkeit begleitet, gehört somit nicht unter die Besonderheiten dieses Abschnittes; sie wird im 3. Abschnitt behandelt werden.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei nur erwähnt, dass alle 14, als möglich erkannten Anordnungsweisen auch wirklich aufgefunden sind; so findet sich:

I. Triklines System :

1. Anordnung nach schiefwinkligen Parallelepipeden. *Anorthit*.

II. Monoklines System :

2. Schiefe, rhombische Säulen. *Amphibol*.

3. Gerade, rhomboidische Säulen. *Euklas*.

III. Prismatisches System :

4. Gerade, rhombische Säulen. *Baryt*.

5. Gerade, centrirte, rhombische Säulen. *Molybdänsaures Magnesia-Ammoniak* $(\text{NH}_4)_2 \text{Mg Mo}_2 \text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Rechtwinkelige Parallelepipede. *Anhydrit*.

7. centrirte, rechtwinkelige Parallelepipede. *Markasit*.

IV. Rhomboedrisches System :

8. Rhomboeder. *Calcit*.

V. Tetragonales System :

9. Gerade, quadratische Säulen. *Idokras*.

10. Centrirte, gerade, quadratische Säulen. *Leucit*.

VI. Hexagonales System :

11. Reguläre, dreiseitige Säulen. *Beryll*.

VII. Tesserales System :

12. Würfel. *Galenit*.

13. Centrirte Würfel. *Sodalit*.

14. Würfel mit Flächencentren. *Fluorit*.

¹⁾ Groth, Berlin Ak. Ber. 1870. pag. 247.

II. Schlüsse aus den Meroëdrien.

Wenn wir für die in der Natur beobachteten Substanzen die im vorigen behandelte Anordnungsweise der Partikel im Krystalle ermitteln, so zeigt sich, dass Körper existiren, bei denen constant gewisse physikalische Erscheinungen einer niedrigeren Symmetrie folgen, als der betreffenden Anordnungsweise entspricht.

Daraus folgt mit Nothwendigkeit, dass die nach einer der 14 Modus angeordneten Partikel selbst wiederum eine gewisse Symmetrie besitzen, welche bei einigen Substanzen mit der Symmetrie der betreffenden Anordnungsweise übereinstimmt (*Holoëdrie*), bei anderen von derselben verschieden und zwar geringer ist (*Meroëdrie*).

Von dieser Meroëdrie werden nicht alle physikalischen Erscheinungen in gleichem Masse, manche sogar innerhalb unserer gegenwärtigen Beobachtungsgrenzen überhaupt nicht merklich beeinflusst.

Am empfindlichsten für die Abweichung der Symmetrie der Partikel von der des Complexes sind die sogenannten *Aetzfiguren* an Krystallen, das ist die Form der durch auflösende oder zersetzende Flüssigkeiten auf den verschiedenen Flächen eines Krystalles hervorbrachten Vertiefungen.

Eine andere Aeusserung der Meroëdrie, welche zuerst die Aufmerksamkeit auf dieselbe gelenkt hat, ist die ungleiche Häufigkeit und Ausdehnung solcher Formen, welche zufolge der Symmetrie der Partikular-Anordnung gleichwerthig wären, zufolge der Symmetrie der Partikel jedoch nicht.

Gleichwerthig nennen wir nämlich zwei Flächen dann, wenn sie zu beiden Seiten einer Symmetrie-Ebene gleich gegen dieselbe geneigt sind und mit derselben parallele Durchschnittslinien geben (wobei also die drei Flächen tautozonal sind).

Zwei gleichwerthige Flächen haben gleiche physikalische Eigenschaften, treten somit auch gleichzeitig und in gleicher Ausdehnung auf.

Die Meroëdrie bringt es nun mit sich, dass Formen, welche zufolge der Symmetrie der Partikular-Anordnung einfache sein sollten, sich zufolge der abweichenden Symmetrie der Partikel in zwei, vier oder acht von einander verschiedene Formen zerlegen, für welche Erscheinung sowohl wie für die Ursache derselben man die Bezeichnungen Hemiedrie, Hemisymmetrie, Hemiaxie, Dichosymmetrie, Tetartoedrie, Tetartosymmetrie, Tetartoaxie, Gyroedrie, Hemimorphie u. a. gebraucht hat.

Man kann nun auf verschiedenen Wegen diese von der Complexsymmetrie verschiedene Symmetrie der Partikel (d. h. der Anordnung der Moleküle in den Partikeln) zu ermitteln suchen.

Bravais¹⁾ nimmt für die aus distincten Massenpunkten bestehenden Partikel drei Symmetrie-Elemente an, welche er folgendermassen definiert:

¹⁾ Bravais, Liouville Journal XIV. pag. 141. 1849.

Centrum der Symmetrie ist ein Punkt von der Beschaffenheit, dass, wenn man ihn mit einem beliebigen Polyederpunkt durch eine Gerade verbindet und diese um ihre eigene Länge jenseits des ersteren Punktes verlängert, der Endpunkt der Geraden wieder ein Polyederpunkt ist.

Axe der Symmetrie ist eine solche Gerade, dass so oft man das Polyeder um dieselbe um einen bestimmten constanten Winkel α dreht, alle neuen Punkte des Polyeders mit allen früheren Punkten desselben coincidiren.

Die Ordnung der Symmetrieaxe ist gleich $\frac{360^\circ}{\alpha^\circ}$

Ebene der Symmetrie ist eine Ebene von der Art, dass, wenn man von einem beliebigen Polyederpunkt ein Loth auf dieselbe fällt und es jenseits derselben um seine eigene Länge verlängert, der Endpunkt wieder ein Polyederpunkt ist.

Es werden nun alle in Polyedern möglichen Combinationen von Ebenen, Axen und Centren der Symmetrie aufgesucht, welche sich in 23 Classen bringen lassen. (l. c. pag. 179.)

Es folgt¹⁾ die Annahme, dass ein jedes solche Polyeder (Molecül) in demjenigen Krystallsysteme krystallisirt, mit dem es die meisten Symmetrie-Elemente gemeinschaftlich hat; falls dadurch die Wahl noch nicht fixirt erscheint, soll das Polyeder demjenigen Systeme angehören, das den räumlichen Elementen (Axenlängen, Axenwinkel etc.) weniger Bedingungen auferlegt.

Auf diese Weise haben wir also unendlich viele mögliche Polyeder, welche sich bezüglich ihrer Unterordnung unter die sieben Krystallsysteme in 88, nach ihrer Symmetrie verschiedene Gruppen bringen lassen.

Wenn wir nur diejenigen Symmetrie-Elemente (Ebenen, Axen, Centra) berücksichtigen, welche dem Complex von Moleculen (Partikel, Polyeder) und dem Complex von Partikeln (Krystall) gemeinschaftlich sind, so vereinigen sich obige 88 Polyederarten in 41 meroëdrische und holoëdrische Abtheilungen, und zwar: 2 trikline, 3 monokline, 3 prismatische, 5 rhomboëdrische, 7 tetragonale, 16 hexagonale und 5 tesserale.

Zu erwähnen kommen hier ferner zwei Arbeiten von Möbius²⁾ worin zwar die Meroëdrien nicht abgeleitet, aber eine eigenthümliche Betrachtungsweise der Symmetrie (als Anzahl von Arten, auf welche ein Gebilde sich selbst gleich und ähnlich ist) gegeben wird.

v. Bezold³⁾ definiert drei Symmetric-Elemente:

Symmetrialebeneu erster Classe. Ebenen, welche ein räumliches Gebilde so theilen, dass jede ihrer Normalen auf beiden Seiten in

¹⁾ Bravais, Journal de l'éc. polyt. Tome XX. Cah. XXXIV, pag. 194. 1851.

²⁾ Möbius, Sächs. Ges. Wiss. Ber. 1849. pag. 65. Crelle J. XLIII. pag. 365. 1852. — Möbius, Sächs. Ges. Wiss. Ber. 1851. pag. 19. Crelle J. XLIV. pag. 335. 1852.

³⁾ v. Bezold, W. K. bair. Ak. Wiss. Sitzb. Heft II. pag. 350. 1863.

gleichen Entfernungen vom Fusspunkte von Flächen geschnitten werden. Sie sind identisch mit den Symmetrieebenen Bravais'.

Symmetralebenen zweiter Classe. Ebenen, deren Zonenaxe von der Beschaffenheit ist, dass das Gebilde durch eine Drehung um φ° um dieselbe mit sich selbst zur Deckung gebracht werden kann und welche (Sym. Ebenen) einen Winkel von φ° miteinander einschliessen. Die Existenz von n solchen tautozonalen Ebenen entspricht einer Symmetrieaxe n -ter Ordnung, wobei $n = \frac{360^{\circ}}{\varphi^{\circ}}$ nach Bravais, diese Symmetralebenen selbst den axial oder direct gleichwerthigen Ebenen.

Symmetralebenen dritter Classe. Krystallonomisch mögliche Ebenen, auf denen eine oder mehrere solche senkrecht stehen, ohne dass erstere Symmetralebenen erster Classe sind. Sie entsprechen nach Bravais den Symmetrieebenen eines Complexes, welche unter den Symmetrieelementen der Partikel des Complexes fehlen, sind also sogenannte aufgehobene Symmetrieebenen, welche sich nicht mehr in allen physikalischen, wohl aber in den Eigenschaften der Lage äussern.

v. Bezold findet nun unter Voraussetzung der Rationalität der Indices 14 mögliche, bezüglich obiger Symmetrieelemente von einander verschiedene Complexe, welche sich, vermittelt des Gesetzes des Parallelismus zu 28 körperlichen Complexen entfaltet, unter die Krystall-systeme vertheilen, wie folgt:

2 triklone, 2 dikline, 2 monokline, 5 prismatische, 3 rhomboedrische, 4 tetragonale, 5 hexagonale, 5 tesserale.

Einen anderen Entwicklungsgang verfolgt v. Lang.¹⁾ Er geht von dem Gesetze der Rationalität der Indices aus, definirt sodann den Begriff von *isoschematischen Ebenen* (zwei Ebenen sind isoschematisch bezüglich einer dritten, wenn diese mit ihnen tautozonal ist und ihren Winkel halbirt), nennt einen Complex von Ebenen *isoschematisch mit Bezug auf sich selbst*, wenn er isoschematisch bezüglich jeder seiner Ebenen ist, und findet sodann, dass es nur 11 mit Bezug auf sich selbst isoschematische Complexe geben kann, welche mit dem Gesetze von der Rationalität der Indices verträglich sind.

Unter diesen 11 Complexen sind, eingerechnet den aus gar keiner Ebene bestehenden, sechs verschiedene, den geometrischen Elementen aufgezwungene Gruppen von Bedingungen vertreten, welche sechs verschiedenen Krystall-systemen entsprechen. Der höchtsymmetrische Complex eines jeden dieser Krystall-systeme heisst ein *charakteristischer Flächencomplex*.

Die Definition der mit Bezug auf sich selbst isoschematischen Complexe zeigt, dass die möglichen Symmetrieebenen eines dem Gesetze der Rationalität der Indices folgenden Körpers einem dieser isoschematischen Complexe angehören müssen. v. Lang betrachtet jedoch nur die Symmetrie nach den charakteristischen Complexen, wobei wiederum alle oder nur die Hälfte (oder wie ich²⁾) als nothwendige Folgerung

¹⁾ v. Lang, Krystallographie. Wien 1866. pag. 56.

²⁾ Brezina, Wien Ac. Sitzb. (1) Vol. LX. pag. 891. 1869.

der v. Lang'schen Schlussweise bewiesen habe, ein Viertheil) der bezüglich der Symmetrieebenen isoschematischen Flächen physikalisch gleichwerthig sind; so dass er also den Satz aufstellt: Ein Krystall ist in krystallographischer und physikalischer Hinsicht entweder holosymmetrisch oder hemisymmetrisch (oder tetartosymmetrisch) nach allen Flächen eines seiner charakteristischen Flächencomplexe.

Dabei muss die Anordnung der Halb- oder Viertelflächen so geschehen, dass die Symmetrie bezüglich ursprünglich gleichwerthiger Symmetrieebenen entweder erhalten bleibe oder auf gleiche Weise gestört werde.

Unter derselben Voraussetzung bezüglich der Erhaltung oder gleichmässigen Störung der Symmetrie können in allen holo-, hemi- oder tetartosymmetrischen Gruppen wieder *Hemiedrien* und *Hemimorphien* auftreten, so dass wir im Ganzen 56 Gruppen erhalten, welche sich, wie folgt, unter die Krystallsysteme vertheilen:

1 triklone, 2 monokline, 16 prismatische, wovon 12 geometrisch selbstständige, 12 tetragonale, wovon 11 selbstständig, 20 hexagonale und rhomboedrische, 5 tesserale.

Gadolín¹⁾ legt seiner Ableitung folgende Symmetrieelemente zu Grunde:

Coincidenzaxen sind Linien von der Eigenschaft, dass bei Drehung um dieselbe um einen bestimmten Winkel alle Flächen in der neuen Stellung mit allen Flächen der alten Stellung direct coincidiren.

Der Quotient $\frac{360^\circ}{\varphi^\circ}$, wo φ° der Drehungswinkel, bestimmt die Ordnung der Symmetrieaxe.

Parallelismus. Ein Symmetrieelement, welches die Gleichwerthigkeit aller einander entgegengesetzter (unter 180° gegeneinander geneigter) Richtungen bedingt.

Symmetrieebene. Je zwei mit einer Symmetrieebene tautozonale, gegen dieselbe gleichgeneigte Ebenen sind gleichwerthig.

Sphenöidalaxe. Eine Symmetrieaxe zweiter Ordnung, verbunden mit einer zu ihr senkrechten, immer erst nach einer Drehung von 90° um die Symmetrieaxe wirkenden Symmetrieebene.

Die Aufsuchung aller aus obigen Symmetrieelementen möglichen, mit der Rationalität der Indices vereinbarlichen Combinationen ergibt 32 Gruppen, welche bezüglich der den räumlichen Elementen (Axenverhältnissen und — Winkel) in 6 Krystallsysteme zerfallen, und zwar:

2 triklone, 3 monokline, 3 prismatische, 7 tetragonale, 12 hexagonale und rhomboedrische und 5 tesserale.

Sohncke²⁾ hat versucht unter der Annahme der für jeden Punkt eines als unendlich gedachten Complexes gleichen Anordnungsweise und unter Beschränkung der Gleichheit auf eine Ebene, also der Gleichheit nach gleichmässig periodisch gebrochenen, ebenen Linien, die in einer Ebene möglichen Anordnungsweisen zu ermitteln.

¹⁾ Gadolin, Act. Soc. Sc. Fennic. IX. pag. 1. 1867.

²⁾ Sohncke, Crelle-Borchardt LXXVII. pag. 47. 1873.

Führt man diese Ableitung auch für räumliche Complexe durch, so zeigen sich die zwei wichtigen Thatsachen, dass 1. alle so erhaltenen Complexe sich durch Zusammenfassung von Molecül-Gruppen als Complexe von gleichen, parallel orientirten Molecülen betrachten lassen, deren Schwerpunkte immer einem der 14 oben angeführten Partikel-complexe angehören, somit Gleichheit der Anordnung nach parallelen geraden Linien besitzen.

2. Dass die Symmetrieelemente (Axen, Ebenen, Centren) der Molecüle mit denen der Complexe, in denen sie auftreten, im Allgemeinen auch dann nicht zusammenzufallen brauchen, wenn diese Coïncidenz möglich wäre.

Zur Beurtheilung der angeführten, theoretisch erhaltenen Gruppen diene die nachfolgende Zusammenstellung der in der Natur bisher beobachteten Meroedrien der verschiedenen Krystallssysteme. Wir bedienen uns zu ihrer Bezeichnung der Angabe der Symmetrie-Elemente, welche die von Bravais angewendeten Symbole erhalten und zwar:

Symmetrie-Axen der r-ten Ordnung L^r , Haupt-Symmetrieebenen der r-ten Ordnung Λ^r solche, welche zu allen anderen Symmetrie-Axen senkrecht stehen.

Centrum der Symmetrie C.

Symmetrie-Ebene P^r oder Π , welche zu den Symmetrie-Axen L^r oder Λ senkrecht sind.

Wir haben nun:

I. Triklines System:

1. $oL \cdot C \cdot oP$ holoedrisch. *Anorthit*.

2. $oL \cdot oC \cdot oP$ hemiedrisch. *Essigsalpetersaurer Strontian*
 $Sr_2 N_2 O_6 \cdot C_4 H_6 O_4 \cdot 2H_2O$ *Strontianbitartrat* $Sr C_6 H_{10} O_{12} \cdot 5H_2O$.

II. Monoklines System:

3. $\Lambda^2 \cdot C \cdot \Pi$ holoedrisch. *Augit*. *Amphibol*.

4. $\Lambda^2 \cdot oC \cdot oP$ hemimorph. *Rohrzucker* $C_{12} H_{22} O_{11}$.

5. $oL^2 \cdot oC \cdot \Pi$ hemiedrisch. *Strychninsulfat* $H_2 O \cdot C_{42} H_{44} N_4 O_4 SO_3 \cdot 7H_2 O$.

III. Prismatisch:

6. $\Lambda^2 \cdot L^2 \cdot L'^2 \cdot C \cdot \Pi \cdot P^2 \cdot P'^2$ holoedrisch, *Aragonit*, *Anhydrit*.

7. $\Lambda^2 \cdot L^2 \cdot L'^2 \cdot oC \cdot oP$ hemiedrisch, *Chromsaure Magnesia*
 $Mg Cr O_4 \cdot 7H_2O$, *Tartramid* $N_2 H_4 C_4 H_4 O_4$.

8. $\Lambda^2 \cdot oC \cdot P \cdot P'$ hemimorph, *Hemimorphit*.

9. $\Lambda^2 \cdot oL \cdot oP$ hemiedrisch, hemimorph, *Milchzucker*
 $C_{12} H_{24} O_{12}$.

IV. Rhomboedrisch:

10. $\Lambda^3 \cdot 3L^2 \cdot C \cdot 3P^3$ holoedrisch, *Calcit*.

11. $\Lambda^3 \cdot oL^2 \cdot oC \cdot 3P$ hemimorph, *Pyrrargyrit*, *Turmalin*.

12. $\Lambda^3 \cdot oL^2 \cdot C \cdot oP$ rhomboedrische Hemiedrie, *Dolomit*,
Diopas, *Ilmenit*, *Phenakit*.

13. $\Lambda^3 \cdot oL^2 \cdot oC \cdot oP$ tetartoedrisch (oder hemimorph-plagiédrisch), *Ueberjodsaurer Natron* $Na_2 J_2 O_8 \cdot 4H_2 O$.

V. Tetragonal:

14. $\Lambda^4 \cdot 2L^2 \cdot 2L'^2 \cdot C \cdot \Pi \cdot 2P^2 \cdot 2P'^2$ holoedrisch, *Vesuvian*,
Calomel.

15. $\Lambda^2 \cdot 2L^2 \cdot oC \cdot 2P'$ sphenoidale Hemiedrie erster Art, *Kupferkies*.
16. $\Lambda^2 \cdot 2L'^2 \cdot oC \cdot 2P$ sphenoidale Hemiedrie zweiter Art, *Edingtonit*, *Essigsaurer Uranoxyd-Strontian* $Sr U_4 C_{12} H_{18} O_{16} \cdot 6H_2O$.
17. $\Lambda^4 \cdot oL^2 \cdot C \cdot \Pi$ pyramidale Hemiedrie, *Scheelit*, *Mejonit*, *Erythroglucin*.
18. $\Lambda^4 \cdot oL^2 \cdot oC \cdot oP$ hemimorphe, pyramidale Hemiedrie, *Wulfenit*.
19. $\Lambda^2 \cdot oL^2 \cdot oC \cdot 2P$ hemimorph, sphenoidale Hemiedrie zweiter Art, *Harnstoff* $C_2 H_8 N_4 O_2$.
- VI. Hexagonal:
20. $\Lambda^6 \cdot 3L^2 \cdot 3L'^2 \cdot C \cdot \Pi \cdot 3P^2 \cdot 3P'^2$ holodrisch, *Beryll*.
21. $\Lambda^3 \cdot 3L'^2 \cdot oC \cdot \Pi \cdot 3P$ sphenoidale Hemiedrie zweiter Art, *Natron Lithionsulfat* $Na Li SO_4$.
22. $\Lambda^6 \cdot oL^2 \cdot oC \cdot 3P \cdot 3P'$ Hemimorphie, *Greenockit*.
23. $\Lambda^3 \cdot 3L^2 \cdot C \cdot 3P^2$ rhomboedrische Hemiedrie erster Art, *Gmelinit*.
24. $\Lambda^3 \cdot 3L'^2 \cdot C \cdot 3P'^2$ rhomboedrische Hemiedrie zweiter Art, *Willemit*, *Troostit*.
25. $\Lambda^6 \cdot oL^2 \cdot C \cdot \Pi$ pyramidale Hemiedrie, *Apatit*.
26. $\Lambda^3 \cdot 3L^2 \cdot oC \cdot oP$ trapezoedrische Tetartoedrie erster Art, *Quarz*.
27. $\Lambda^3 \cdot oL^2 \cdot oC \cdot 3P$ hemimorphe, rhomboedrische Hemiedrie erster Art, *Chlorwasserstoff-Aethylamin-Platinchlorid* $N \cdot C_2H_5 \cdot H_2 \cdot HCl \cdot Pt Cl_2$.
- VII. Tesseral:
28. $3L^4 \cdot 4L^3 \cdot 6L^2 \cdot C \cdot 3P^4 \cdot 6P^2$ holodrisch, *Magnetit*, *Fluorit*.
29. $4L^3 \cdot 3L^2 \cdot oC \cdot 6P$ tetraedrische Hemiedrie, *Fahlerz*, *Zinkblende*.
30. $4L^3 \cdot 3L^2 \cdot C \cdot 3P^2$ pyritoedrische Hemiedrie, *Pyrit*, *Alaun*, *Natrium*.
31. $4L^3 \cdot 3L^2 \cdot oC \cdot oP$ tetartoedrisch, *Natronchlorat* $Na_2 Cl_2 O_6$, *Salpetersaurer Baryt* $Ba N_2 O_6$.

Vergleichen wir diese Meroedrien mit den von den oben erwähnten Autoren abgeleiteten, so ergibt sich Folgendes:

Bravais findet alle beobachteten, mit Ausnahme von 9., der am Milchzucker angegebenen hemiedrischen Hemimorphie und 19. der hemimorphen Hemiedrie des Harnstoffes. Beide Körper sind noch wenig untersucht, von ihren physikalischen Eigenschaften ist fast gar nichts bekannt, wesshalb diese Bestimmungen nicht entscheidend sind.

Sollten sich diese Meroedrien bestätigen, so müsste das Bravais'sche Unterordnungsgesetz aufgegeben werden, wonach ein Molecül nur in dem System vorkommen kann, mit welchem es die meisten Symmetrie-Elemente gemeinsam hat; vorausgesetzt immer, dass man mit Bravais die vollständige Abweichung der physikalischen Symmetrie eines Körpers von der des betreffenden Complexes durch die Symmetrie des Molecüls erklären will.

In Bezdold's Ableitung fehlen die beobachteten Nummern 4., 8., 9., 11., 13., 18., 19. und 22.

Die Methode v. Lang's in der hier ausgesprochenen erweiterten Fassung ergibt alle Fälle, mit Ausnahme von 2 und 5. Um den ersteren aufzunehmen, müsste entweder die Beschränkung der Hemimorphie auf einzelwerthige Symmetrie-Ebenen aufgehoben oder eine erweiterte Fassung des Begriffes Hemiedrie angenommen werden; zur Erklärung von 5 würde das letztere Mittel angewendet werden müssen, durch welches also gleichzeitig beide Zwecke erreicht würden.

Die Nothwendigkeit der Trennung der hexagonalen und rhomboedrischen Symmetrie würde jedoch wiederum die Gruppen 11 und 13 unmöglich machen, zu deren Wiedereinführung dann doch die Beschränkung der Hemimorphie auf Symmetrie-Ebenen aufgehoben werden müsste.

Manche Autoren halten zwar die Vereinigung dieser beiden Krystall-Systeme für gestattet; allein die Verschiedenheit der Symmetrie ihrer Partikel-Anordnung, die innerhalb eines Systemes nicht gestattet ist, ebenso wie die davon abhängige Verschiedenheit der Symmetrie der Spaltungsformen, die einen fundamentalen Unterschied bedingt und in keinem anderen Falle als Consequenz der Meroedrie erscheint, entscheiden die Frage im obigen Sinne.

Bei Gadolin fehlen, wie bei Bravais, die etwas zweifelhaften Fälle 9 und 19.

Wir sind nun unter allen Bedingungen in der Lage, die wirkliche Symmetrie der Partikel zwischen zwei Gränzen einzuschliessen, welche einerseits durch die kleinste hinreichende Abweichung von der Symmetrie der Partikel-Anordnung, andererseits durch die niedrigste, an irgend welchen physikalischen Eigenschaften auffindbare Symmetrie gegeben sind.

Es ist uns nicht möglich, die Anordnung der Molecüle in den Partikeln aus einer so allgemeinen Annahme abzuleiten, wie in dem Falle der obersten Anordnung, der der Partikel im Krystalle; es ist aber auch keine der bisherigen Methoden zur Bestimmung der möglichen symmetrischen Gruppen und deren Einordnung in die verschiedenen Systeme genügend vertrauenerweckend, um einer Deduction zu Grunde gelegt zu werden.

Es zeigt sich nämlich zunächst, dass alle bisher eingeschlagenen Wege in einer Richtung einen Ueberfluss von Gruppen ergeben; welche Symmetrie-Elemente wir auch der Eintheilung zu Grunde legen, immer erhalten wir für das tesserale, hexagonale und tetragonale System die sogenannte abwechselnde Hemiedrie, welche alle Symmetrie-Axen und keine Symmetrie-Ebene mit dem Complex gemeinschaftlich hat und nicht centrirt ist.

Es ist nun auffallend, dass, während alle übrigen Arten von Symmetrie-Gruppen, welche aus den hypothetischen Grundlagen abgeleitet werden können, wenigstens in einem oder dem anderen Systeme beobachtet worden sind, diese Gruppen in allen drei Systemen übereinstimmend fehlen; und wenn auch unter allen Meroedrien diese drei

die meiste Wahrscheinlichkeit besitzen, verborgen zu bleiben, weil bei ihnen nur je eine Form halbflächig auftritt, alle anderen holoedrisch, so bleibt dennoch die Vermuthung bestehen, dass diese meroedrischen Gruppen überhaupt nicht möglich sind; und es müsste, bei sonst gleichen Umständen, derjenigen Theorie der Vorzug gegeben werden, welche keine überflüssigen Symmetrie-Gruppen ergibt.

Bevor wir daher zur Untersuchung einer ferneren Anordnungsweise der Atome in den Moleculen schreiten, haben wir die einzelnen Gruppen physikalischer Erscheinungen mit der ersten und zweiten Anordnungsweise zu vergleichen; zunächst den auf die erste, numerisch genau bestimmbar entfallenden Antheil, hauptsächlich durch die Betrachtung isomorpher Körper zu ermitteln und zu eliminiren und sodann zu untersuchen, ob der noch übrig bleibende Theil und in welchem Betrage aus einer innerhalb der erwähnten Symmetriegrenzen eingeschlossenen zweiten Anordnungsweise herrühren kann.

Dasjenige, was sodann noch an Verschiedenheiten erübrigt, wird uns zu Schlüssen auf die dritte Anordnungsweise, der der Atome im Molecul, veranlassen.

III. Spaltbarkeit und Härte.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Beobachtungsmittel sind Spaltbarkeit und Härte vollkommen aequivalente Begriffe; das heisst die Härte oder die Belastung, unter welcher eine nach einer bestimmten Richtung auf einer gegebenen Fläche eines Krystalles geführte Spitze die Oberflächen-Theilchen in einem bestimmten, für unser Auge sichtbaren Grade von einander trennt, also bis zu einer bestimmten Tiefe in den Krystall eindringt, hängt lediglich ab von der Orientirung der Fläche und der Richtung auf derselben gegen die Spaltungsflächen des betreffenden Krystalles, von der Güte derselben, das heisst von je einer Constanten der betreffenden Spaltungsfläche und von einer Constanten der Substanz ab. ¹⁾

Sind also :

a eine Molecular-Constante.

$m_1 m_2 m_3 \dots$ die den einzelnen Spaltungsebenen zukommenden Constanten.

$A_1 A_2 A_3 \dots$ die Winkel der Krystallfläche mit den Spaltungsebenen.

$\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots$ die Winkel der Bewegungsrichtung der Spitze mit den Tracen der Spaltungsebenen auf der Krystallfläche (oder mit den Combinationskanten zwischen den Spaltungsebenen und der Krystallfläche),

so ist die zur Erzeugung einer Ritzlinie nothwendige Belastung gegeben durch :

$$h = a + m_1 \sin A_1 \sin \varphi_1 + m_2 \sin A_2 \sin \varphi_2 + \dots + m_1 \sin A_1 \cos A_1 \sqrt{\sin \varphi_1 + m_2 \sin A_2 \cos A_2 \sqrt{\sin \varphi_2 + \dots}}$$

¹⁾ Exner, l. c. pag. 98. ff.

worin A im Sinne von der vorderen Richtung der in der Krystallfläche liegenden Ritzlinie nach abwärts zu gezählt wird.

Die Abweichungen der beobachteten und berechneten Belastungsgewichte lassen keine Regelmässigkeit erkennen, welche auf die Wirkung einer von der obersten verschiedenen Anordnungsweise zurückführbar wäre.

Auf diese Weise erhalten wir durch Versuche die den einzelnen Spaltungsebenen zukommenden Constanten m_1, m_2, \dots respective deren gegenseitige Verhältnisse. Die Constante a wird in sehr hohem Grade durch die zufällige Oberflächen-Beschaffenheit beeinflusst und kann daher nicht weiter benützt werden.

Uebereinstimmend mit dem oben Gesagten sind die Verhältnisse dieser Spaltbarkeits-Constanten zu einander vollkommen unabhängig von Meroedrien, wie die Beobachtungen Exner's an Zinkblende Gruppe 29, Alaun 30, Chlorsaurem Natron 31, unterschwefelsaurem Blei 26, Nitroprussidnatrium 7, Schwefelchromsaurer Magnesia 7 und Rohrzucker 4 beweisen.

Andererseits giebt uns die Beobachtung der Flächen nach Häufigkeit und Ausdehnung und die mit Rücksicht darauf gerechnete Reticulardichte für die einzelnen Flächen wiederum einen numerischen Ausdruck für die einzelnen Spaltungsflächen, welche, wie wir erwähnt haben, den Flächen kleinster Reticulardichte in aufsteigender Reihe entsprechen.

Nachdem die Härte-Constanten bisher nur für sehr wenige Substanzen bestimmt sind, lässt sich noch nicht aussprechen, in welcher Beziehung die auf die beiden Arten erhaltenen Constanten zu einander stehen.

Wir sehen jedoch, dass :

1. Die Härte-Constanten für einige wenige Flächen (Spaltungsflächen) Werthe besitzen, welche von einander nicht sehr verschieden, jedenfalls gleicher Ordnung sind, während für alle übrigen möglichen Flächen diese Werthe unter das für uns wahrnehmbare Maass sinken, also von einer anderen Ordnung der Grösse sind, als die ersteren.

2. Die Reticulardichten hingegen wachsen gleichmässig, je zwei benachbarte sind jederzeit von gleicher Ordnung der Grösse.

3. Für isomorphe Substanzen, also Substanzen mit gleicher Particularordnung sind sowohl einerseits die Reticulardichten analoger Flächen, als auch andererseits ihre Härte-Constanten untereinander gleich.

Für nachfolgende Substanzen sind uns die Verhältnisse der Härte-Constanten ungleichwerthiger Krystallflächen bekannt, womit die entsprechenden Reticulardichten zusammengestellt sind.

Nitroprussidnatrium prismatisch, Anordnung 4. nach geraden rhombischen Säulen :

$$a : b : c = : 1 \ 0.7650 : 0.4115 \text{ Spaltbar } 110, 001$$

	Reticulardichte	Härte
110	0.459	1.00
001	1.000	0.41

Baryt prismatisch, Anordnung 4 :

$a : b : c = 0.8146 : 1 : 1.3127$ Spaltbar 001, 110

	Reticulardichte	Härte
001	1.00	1
110	4.33	1

Kaliumeisencyanid monoklin, Anordnung 2. nach schiefen rhombischen Säulen.

Kalium-Cobalteisencyanid monoklin, Anordnung 2 :

$a : b : c = 1 : 0.7766 : 0.6222$ $\gamma = 90^\circ$ Spaltbar 110, 001

		Reticulardichte	Härte
$K_6 Fe_2 Cy_{12}$	{ 110	1.03	1.00
	{ 001	1.00	0.66
$K_6 Fe Co Cy_{12}$	{ 110	1.03	1.00
	{ 001	1.00	0.62

Wir haben also die Verhältnisse der Reticulardichten und der Härten $\frac{S^2 110}{S^2 001}$ und $\frac{H 110}{H 001}$ in :

Nitroprussidnatrium	0.46	2.44
Kaliumeisencyanid	1.03	1.52
Baryt	4.33	1.00.

Selbst wenn wir in diesen Zahlen Beobachtungsfehler von 1—2 % annehmen, durch welche die zweite Zahl der ersten und die dritte der zweiten Colonne kleiner als die Einheit werden können, stimmt zwar die Reihenfolge der Grössen mit den Voraussetzungen überein, ohne dass jedoch ein einfaches Gesetz absehbar wäre, so dass weitere Schlüsse noch nicht möglich sind.

(Schluss im nächsten Heft.)

III. Das Wesen der Isomorphie und die Feldspathfrage.

Von Dr. Aristides Brezina.

(Fortsetzung von pag. 30.)

IV. Isomorphie und optisches Verhalten.

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

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

Das optische Verhalten ist genügend definirt durch den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Brechungsquotienten nach der Formel

$\mu = r + \frac{d}{\lambda^2}$ also durch die Constante r , zu deren bequemer Berechnung der Anhang I die von mir benutzten Tabellen gibt.

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

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

Für optisch zweiaxige Körper kann man analoge Ausdrücke

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

als ungefähres Mass der Doppelbrechung benutzen.

Substanz	System und Modus	r	Substanz	System und Modus	r
K ₂ Sn Cl ₆	VII. 14.	1·6274	KBr	VII. 12.	1·5340
(NH ₄) ₂ Si F ₆		1·3632	KCl		1·460
Ba N ₂ O ₆	VII. 14.	1·5470	KJ		1·6235
Pb N ₂ O ₆		1·7322	NH ₄ Cl		1·617
K ₂ Al ₂ S ₄ O ₁₆ 24 H ₂ O .	VII. 14.	1·4424	NH ₄ J		1·6535
(NH ₄) ₂ Al ₂ S ₄ O ₁₆ 24 H ₂ O		1·449	Na Cl		1·5259
K ₂ Fe ₂ S ₄ O ₁₆ 24 H ₂ O .		1·4649			
(NH ₄) ₂ Fe ₂ S ₄ O ₁₆ 24 H ₂ O		1·4684			
K ₂ Al ₂ Se ₄ O ₁₆ 24 H ₂ O		1·4657			
(K, NH ₄) ₂ (Al, Fe) ₂ S ₄ O ₁₆ 24 H ₂ O		1·4549			

Substanz	System und Modus	Axenverhältniss $\frac{c}{a}$	ω	ϵ	Doppelbrechung
K ₂ S ₂ O ₆	VI. 11.	0·6467	1·4455	1·4973	+ 0·0680
Rb ₂ S ₂ O ₆		0·6307	1·4472	1·4889	+ 0·0552
Sr S ₂ O ₆ 4 H ₂ O	VI. 11.	1·5024	1·5138	1·5135	— 0·0004
P ₆ S ₂ O ₆ 4 H ₂ O		1·5160	1·6069	1·6280	+ 0·0258
Ni Se O ₄ 6 H ₂ O	V. 10.	2·6032	1·5216	1·4959	+ 0·0347
Zn Se O ₄ 6 H ₂ O		2·6794	1·5119	1·4878	+ 0·0327
Ni S O ₄ 6 H ₂ O		2·6961	1·4962	1·4739	+ 0·0305
KH ₂ As O ₄	V. 9.	0·9380	1·5474	1·5017	— 0·0631
KH ₂ P O ₄		0·9391	1·4955	1·4579	— 0·0658
NH ₄ H ₂ As O ₄		1·0035	1·5553	1·5052	— 0·0664
NH ₄ H ₂ P O ₄		1·0076	1·5088	1·4682	— 0·0561

Substanz	System und Modus	Axen- winkel	Rhomb- eder- winkel	ω	ϵ	Doppel- brechung
Ca CO ₃	IV. 8.	191° 54·6'	105° 5'	1·6380	1·4769	— 0·2409
Na NO ₃		102 48·5	106 33	1·5568	1·3303	— 0·3694
K Cd Cl ₃	IV. 8.	109 38·4	120 35	1·5690	1·5691	+ 0·0001
NH ₄ Cd Cl ₃		108 59·2	118 50	1·5734	1·5737	+ 0·0004
Cu Si F ₆ 6 H ₂ O	IV. 8.	111 33·2	125 30	1·3996	1·3987	— 0·0013
Mg Si F ₆ 6 H ₂ O		112 9·1	127 15	1·3371	1·3530	+ 0·0234
Zn Si F ₆ 6 H ₂ O		112 9·5	127 16	1·3745	1·3872	+ 0·0182
Ni Si F ₆ 6 H ₂ O		112 15·4	127 34	1·3774	1·3952	+ 0·0254
Mg Sn Cl ₆ 6 H ₂ O		112 23·6	128 0	1·5009	1·525	+ 0·0314
Mn Si F ₆ 6 H ₂ O		112 30·6	128 20	1·3487	1·3656	+ 0·0246
				ωD	ϵD	
Ca CO ₃				1·6585	1·4864	
Ca Mg C ₂ O ₆				1·6817	1·5026	

Die vorstehenden Tabellen lassen folgendes erkennen:

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

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

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

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

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

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

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

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

Hier sind drei Gruppen beobachtet:

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

2. Substanz *inactiv*, Krystall *inactiv*. *Enantiomorphie* in den meisten Fällen *nachgewiesen*. $Na ClO_3$ — $Na BrO_3$ — $Na JO_3$ — $Na_3 Sb_2 S_4$. $18 H_2O$ — $Na_2 Sb_2 Se_4$ $18 H_2O$ — $Ba N_2 O_6$ — $Pb N_2 O_6$ — $Sr N_2 O_6$.

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

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

Im hexagonalen Systeme sind folgende Fälle nachgewiesen:

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

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

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

Die *tetragonalen* Krystalle bilden drei Gruppen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

V. Isothermen und Ausdehnungscoefficienten.

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

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

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

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

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

Das Mass der optischen Doppelbrechung findet sich zum Vergleiche beigesetzt.

Die isomorphe Gruppe Fe₂ O₃, Al₂ O₃, Bi, Sb gehört unter die anomalen Substanzen, deren Spaltbarkeit nicht im Einklange mit ihren Reticulardichten steht; es lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, ob diese Substanzen hexagonal oder rhomboedrisch sind, obwohl die letztere Annahme die wahrscheinlichere ist; im ersteren Falle müsste Spaltbarkeit nach einer Hälfte einer mercoedrischen Gestalt angenommen werden; bei dieser Gruppe sind der Rhomboederwinkel und die Spaltbarkeit als krystallographische Definition angegeben.

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

²⁾ Grailich, Miller's Lehrbuch der Krystallographie, übersetzt von Grailich, Wien, 1856, pag. 320.

³⁾ v. Lang, Wien. Akad. Sitzungsberichte (2) LIV. 163.

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

Substanz	System und Modus	Axenwinkel	therm. Ellipt.	Doppelbrechung
Ca C O ₃	IV. 8.	101 54·6	— 0·095	— 0·2409
(Ca Mg) C O ₃		102 38·2	+ 0·048	—
Fe C O ₃		103 4·5	+ 0·082	—
(Mg Fe) CO ₃		103 12·7	+ 0·061	—
Mg CO ₃		103 21·5	+ 0·065	—
(NH ₄) ₄ Cd Cl ₆	IV. 8.	108 59·2	— 0·0	+ 0·0004
K ₄ Cd Cl ₆		109 38·4	— 0·07	+ 0·0001

Substanz	Rhomboeder- Winkel	Spaltbarkeit	Therm. Ellipt.	Doppel- brechung
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	86° 4'	(100) (111)	- 0.11	-
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	86° 10'	(111) (100) — (110) (111) (212) (110) — (100) (111̄)	+ 0.09	
Sb	87° 35'	—(101̄)	+ 0.37	
Bi	87° 40'	(111) — (110) — (100) (111̄)	+	

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

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

VI. Magnetische Richtkraft.

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

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

¹⁾ Plücker, Phil. Trans. 1858. 543.

²⁾ Knoblauch und Tyndall, Pogg. Ann. LXXIX. 233.

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

Es wurden von demselben elf Kalkspathvarietäten untersucht; davon waren

Varietät 1 — 5 diamagnetisch,
6 — 11 paramagnetisch.

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

Von allen elf Varietäten stellten sich nun Scheiben parallel der Basis (111) im magnetischen Felde so ein, dass eine der Tracen der Grundrhomboederflächen (Spaltungsebenen), also eine der Linien $[0\bar{1}1]$ $[\bar{1}01]$ $[\bar{1}10]$ äquatorial stand.

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

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

Var. 1—5, δ (cca) . Var. 6—11 π (cca) .

Es stellen sich nämlich

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

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

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

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

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

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

VII. Auflösungserscheinungen.

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

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

Lässt man das Lösungsmittel in einem continuirlichen Strahl senkrecht gegen die Krystallfläche während längerer oder kürzerer Zeit ausströmen, so entstehen bei einem bestimmten von der Löslichkeit abhängigen Ausströmungsdruck grössere Figuren, welche durch mehr oder weniger scharfe Ränder von der übrigen, umgebenden geätzten Fläche getrennt sind, die von Exner¹⁾ aufgefundenen und beschriebenen *Lösungsfiguren*.

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

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

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

¹⁾ Exner, Wien. Akad. Sitzungsb. (2). LXIX. 6.

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

Zusammenstellung der früheren Schlüsse.

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

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

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

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

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

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

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

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

9. Sehr häufig besitzen isomorphe Körper eine ähnliche chemische Zusammensetzung, indem ein Theil ihrer Bestandtheile nach Substanz und Anzahl der Molecüle gleich und die übrigbleibenden ungleichen Bestandtheile in beiden Substanzen in gleicher Molecularzahl vorkommen; wir sagen von den letzteren, dass sie einander isomorph vertreten; es zeigt sich, dass sich gewisse Elemente oder Atomgruppen, Radicale, sehr häufig vertreten, andere weniger oft, wieder andere gar nicht, ohne dass sich zwischen diesen Fällen völlig scharfe Gränzen ziehen lassen. Isomorphe Substanzen der ersten Art sind z. B. Ba SO₄ und Sr SO₄. Zuweilen haben isomorphe Körper keinen Bestandtheil gemeinsam, aber sie bestehen je aus gleichen Mengen solcher Substanzen, welche einander häufig isomorph vertreten und gleiche chemische Valenz besitzen. (K₂ Si F₆ und [NH₄]₂ Sn Cl₆); es vertreten sich ferner Elemente verschiedener Valenz bei gleicher Molecularzal und gleicher Sättigung ($\overset{II}{Mg} \overset{IV}{Si} \overset{I}{F}_6 \cdot 6 H_2O - \overset{II}{Mg} \overset{V}{Nb} \overset{I}{F}_5 \overset{O} \cdot 6 H_2O - \overset{II}{Mg} \overset{VI}{W} \overset{I}{F}_4 \overset{O}_2 \cdot 6 H_2O$), welcher Fall durch Annahme der Vertretung von Atomgruppen die dann gleichwerthig sein können, auf die beiden ersten zurückführbar ist; und endlich finden sich isomorphe Körper, welche keinerlei Analogie in ihrer chemischen Zusammensetzung mehr besitzen (Zn CO₃ und Ag₆ As₂ S₆ oder Zr Si O₄ und Y₃ P₂ O₈).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Anhang I.

Berechnung der Refractions- und Dispersionsconstante.

Sind für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 die zugehörigen Brechungsquotienten μ_1 und μ_2 bekannt, so gibt die Formel

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

die Werthe der Constanten

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

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

Die Constanten U und V sind angegeben für die Combinationen der Wellenlängen B C D E F G¹ H untereinander und derer von Li Na Tl andererseits. Unter V ist die Grösse $V \cdot 10,000.000 = V \cdot 10^7$ angeführt.

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

	EF	EG ¹	EH	FG ¹	FH
U	5·721	2·112	1·311	3·932	1·999
V	1590	587	357	930	473

	G ¹ H	Li Na	Li Tl	Na Tl	
U	5·099	4·414	2·751	5·711	
V	962	1535	787	1635	

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