

Ueber die Krystallform des Barythydrat und Zwillinge des Strontianhydrat.

Von Heinrich Baron v. Foullon.

(Mit Taf. XIII.)

1. Die Krystallform des Barythydrat.

In den Lehr- und Handbüchern wird das Strontianhydrat als dem Barythydrat „isomorph“ angeführt, obwohl nur die Krystallform des letzteren durch die Messung bestimmt ist. Das „isomorph“ scheint demnach nur aus der nahen chemischen Verwandtschaft der beiden Elemente hergeleitet zu sein, denn selbst die Wachstumsformen des Barythydrat, wie solche aus stark übersättigten Lösungen anschiessen, lassen bei etwas genauerer Besichtigung eine Verschiedenheit gegen die Krystalle des Strontianhydrat erkennen. Dieser Umstand war die Veranlassung, den Versuch zu machen, gut ausgebildete Krystalle von Barythydrat zu erhalten, um sie Messungen unterziehen zu können, welcher Versuch denn auch sehr leicht gelingt.

Je nach den Umständen, unter denen die Krystallisation erfolgt, tritt ein starker Wechsel im Habitus hervor, und namentlich an einer Ausbildungsweise fällt der monokline Charakter der Formen in's Auge.

Mehr als zwanzig Versuche ergaben bezüglich der Krystallform stets das gleiche Resultat, es waren demnach zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder entsprechen die vom Strontianhydrat abweichenden Formen einer anderen Hydrationsstufe oder Baryt- und Strontianhydrat sind nicht isomorph, respective isodimorph, und die stabile Form des Strontianhydrat entspricht der labilen des Barythydrat und umgekehrt.

Die Untersuchung in chemischer Richtung durchzuführen hatte Herr E. Drasche die Freundlichkeit. Die hier angeführten Bestimmungen wurden in unserem Laboratorium gemacht, das Verfahren war folgendes: Aus übersättigten Lösungen stellten wir bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte her und überliessen diese in Exsiccatoren über Schwefelsäure und Aetzkali der weiteren Auskrystallisation. Nachdem die angeschossenen Krystalle als gleichartig befunden und Individuen zur Messung ausgewählt waren, wurden selbe zwischen Filterpapier gepresst und mehrere Stunden wieder in einen Exsiccator gebracht.

Einerseits erfolgte die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei Rothgluth oder die directe Wasserbestimmung durch das Auffangen des bei Rothgluth abgehenden Wassers im Chlorcalciumrohre, andererseits die Ermittlung der vorhandenen Barytmenge.

Es ist wohl überflüssig, hier die Schwierigkeiten darzustellen, welche sich einer genauen Bestimmung des Wassergehaltes dieser Substanz entgegenstellen. Dieselbe muss schon deshalb schwankende und unrichtige Resultate ergeben, weil es niemals gelingt, die Krystalle vollständig von der Mutterlauge zu trennen und das Anziehen von Kohlensäure ganz zu verhindern. Selbstverständlich wurde die grösste Vorsicht angewendet, die Einwägung in geschlossenen Gefässen vorgenommen, der Zutritt von Kohlensäure bei den weiteren Operationen möglichst verhindert u. s. w. Je zwei Bestimmungen erfolgten durch langsames Erhitzen ober einen Bunsen'schen Brenner bis zur Rothgluth in einem Platintiegel, in einem Silbertiegel und in einem Verbrennungssystem in Porzellanschiffchen. In den ersten beiden Fällen wurde der Glühverlust (I und II); im letzteren der Wassergehalt direct bestimmt.

| Glühverlust | | Directe Wasserbestimmung |
|-------------------|-------------------|--------------------------|
| I | II | |
| 47·37 Procent | 48·00 Procent | 47·62 Procent |
| 47·15 " " | 47·85 " " | 47·06 " " |

Im Mittel 47·51 Procent.

Bei je einer der obigen Bestimmungsarten erfolgte die Fällung des Baryt als schwefelsaurer Baryt aus dem Glührückstande und ergaben sich folgende Mengen von Baryumoxyd (BaO):

| |
|---------------------------------------|
| 48·12 Procent |
| 48·31 " " |
| 48·40 " " |
| 48·28 Procent |
| obiger Wassergehalt 47·51 " " |
| 95·79 Procent |

Aus diesen Resultaten geht die bekannte Thatsache hervor, dass bei Rothgluth nicht der ganze Wassergehalt ausgetrieben wird. Es ist hier nicht der Platz, die Umstände zu untersuchen, warum der gefundene Wassergehalt nicht der für 8 Molekel nothwendigen Menge mit 45·72 Procent ($Ba = 137$) entspricht, sondern immer höher gefunden wurde, während die rückgehaltene Quantität, als Differenz aus obigen Bestimmungen angenommen, statt 5·71 Procent nur 4·29 Procent beträgt, es genügt ja der Nachweis von 48·28 Procent Baryt und der Abwesenheit nennenswerther Mengen anderer Körper ausser Wasser, um zu zeigen, dass die vorliegende Verbindung $H_2 Ba O_2 + 8 H_2 O$, ist, welche bei Substitution des Ba durch Sr tetragonal krystallisirt.

Der directe Nachweis der Isodimorphic beider Verbindungen ist nicht gelungen, mochten die Krystallisationsverhältnisse innerhalb der gewöhnlichen Zimmertemperatur auch mannigfach variirt werden, immer erfolgte das gleiche Resultat: das Barythydrat gab monokline; das des Strontian tetragonale Krystalle von unten zu beschreibenden wechselnden Habitus. Die Operationen bei höherer Temperatur unter dem

Mikroskop wurden nicht weiter verfolgt, weil die Natur der beiden Verbindungen sichere Nachweise über Krystallform und chemische Zusammensetzung mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht gestattet.

Bevor auf die einzelnen Ausbildungsweisen übergegangen werden soll, mögen zuerst die ermittelten Constanten, sämtliche beobachtete Formen und die gemessenen und berechneten Winkel angeführt werden. Von jedem Habitus wurden mehrere Individuen gemessen, die angeführten Winkel entsprechen den Mitteln aus allen Messungen, insoweit einzelne Formen an den verschiedenen Ausbildungen wieder vorkommen.

Krystallform: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 0.9990 : 1 : 1.2779$; $\eta = 98^\circ 56'$.

Formen: a (100) b (010) c (001) d (012) e (011) f (021) g (102) h (101) k (201) i (401) m (110) p (111) q (112) r (113).

In Fig. 1, Taf. XIII, sind sämtliche beobachteten Formen eingetragen und die wichtigsten Zonen ausgezogen.

Winkel:

| Flächen | Messung | Rechnung | Flächen | Messung | Rechnung |
|--------------------|---------|-----------|----------------------|---------|-----------|
| ac (100) (001) | 80° 44' | 81° 37' | aq (100) (112) | — | 55° 51.5' |
| ci (001) (104) | — | 16° 45' | qd (112) (012) | — | 26° 35.5' |
| cg (001) (102) | — | 29° 53.1' | qd (112) (012) | — | 29° 59.5' |
| ch (001) (101) | 46° 6' | 46° 30.5' | qq_1 (112) (112) | 56° 21' | 56° 35' |
| ck (001) (201) | — | 61° 3.5' | bp (010) (111) | 54° 4' | 54° 4' |
| ci_1 (001) (104) | 18° 26' | 18° 23.4' | ph (111) (101) | 35° 56' | — |
| cg_1 (001) (102) | — | 35° 3.1' | bq (010) (112) | 63° 34' | 63° 32.3' |
| ch_1 (001) (101) | 57° 22' | 57° 37.4' | qg (112) (102) | 26° 29' | 26° 27.7' |
| ck_1 (001) (201) | — | 76° 35.5' | bp_1 (010) (111) | 49° 47' | 49° 50.7' |
| cd (001) (012) | 32° 20' | 32° 15.6' | ph_1 (111) (101) | 40° 11' | 40° 9.3' |
| ce (001) (011) | 51° 37' | — | bq_1 (010) (112) | 59° 59' | 60° 9.3' |
| cf (001) (021) | 68° 23' | 68° 23.6' | q_1g_1 (112) (102) | 29° 53' | 29° 50.7' |
| cr (001) (113) | — | 29° 10.7' | m_1k (110) (201) | — | 48° 1.7' |
| cq (001) (112) | 39° 2' | 39° 5.2' | kp (201) (111) | — | 38° 23.9' |
| cp (001) (111) | 56° 8' | — | pf (111) (021) | 41° 16' | 41° 20.5' |
| cm (001) (110) | 83° 39' | 83° 39' | m_1h (110) (101) | — | 54° 6.7' |
| cr_1 (001) (113) | 32° 27' | 32° 31.3' | hq (101) (112) | — | 30° 55.6' |
| cq_1 (001) (112) | 44° 43' | 44° 45.6' | qe (112) (011) | — | 33° 46.4' |
| cp_1 (001) (111) | 60° 52' | 60° 50.4' | mf (110) (021) | — | 45° 23.8' |
| am (100) (110) | 44° 47' | 44° 37.4' | fp_1 (021) (111) | 41° 16' | 41° 23.4' |
| mm_1 (110) (110) | 90° 35' | 90° 45.2' | pk_1 (111) (201) | — | 43° 42.4' |
| ap (100) (111) | 48° 17' | 48° 10.4' | me (110) (011) | — | 51° 44.2' |
| pe (111) (011) | — | 36° 17.4' | eq_1 (011) (112) | — | 33° 48' |
| p_1e (111) (011) | — | 40° 34.2' | q_1h_1 (112) (101) | 36° 48' | 36° 46' |
| pp_1 (111) (111) | 76° 40' | 76° 51.6' | qp_1 (112) (111) | 71° 3' | 70° 59.2' |
| | | | pq_1 (111) (112) | — | 68° 56.8' |

Die Flächen in der Zone a (100) c (001) sind mit Ausnahme der letzteren rauh, daher sehr schlecht spiegelnd. Die angeführten Winkelwerthe resultirten aus Schimmermessungen und geben nur grobe Näherungswerthe. Ein Theil dieser Flächen: g (102) k (201) sind nur nach dem Zonenverbaude constatirt, sie und a (100) sind immer sehr klein.

Dementsprechend sind die angeführten Werthe von ph (111) (101) u. s. w. nicht direct gemessene, sondern die halben Winkel von $p\bar{p}$ (111) ($\bar{1}\bar{1}$) u. s. w. Alle übrigen Winkel resultirten aus Messungen mit unserm Goniometer (Construction Brezina) mit zwei Fernrohren. Es ist für die Substanz geradezu charakteristisch, dass selbst beim Herabsinken der Flächendimension bis auf Haaresbreite keine Wölbung eintritt. Spiegeln des Fadenkreuzes ist häufig, freilich aber nicht von langer Dauer, da durch Anziehen von Kohlensäure die Oberfläche bald matt wird, weshalb es auch nicht oft gelingt, mehr als die Hälfte der vorhandenen Zonen an einem Krystall auszumessen und die Werthe von vielen Individuen zusammengetragen werden müssen. Es fehlt daher häufig die Möglichkeit, das Gewicht der Einzelwerthe richtig zu erkennen. Hierzu kommt noch der starke Wechsel im Habitus, der erfahrungsgemäss bestimmte Abweichungen hervorruft. Die nichtsdestoweniger gute Uebereinstimmung der gemessenen und theoretischen Werthe beweisen die gute Ausbildung der Kryställchen.

Die schönsten Krystalle erhält man, wenn eine in der Wärme wenig übersättigte Lösung in einer wohlverschlossenen Flasche sehr langsam abkühlen gelassen wird. Am Boden der letzteren schiessen tafelförmige Wachstumsformen an, scheinbar sind es sogenannte Skelette. An den verticalen Wänden finden sich einzelne, bis erbsengrosse, wasserhelle, scharf ausgebildete Krystalle, deren monokline Symmetrie sofort in's Auge fällt. Sie sind stets mit c (001) aufgewachsen. In Fig. 2 auf Tafel XIII ist ein solches Individuum gezeichnet. Es wurden hier nur folgende Formen beobachtet: a (100) sehr klein, rauh und nicht immer vorhanden, c (001) gross, h (101) oft noch grösser als in der Zeichnung, rauh, die Gegenflächen fehlen häufig, m (110) mitunter von nur Haaresbreite, p (111) an den meisten Krystallen die dominirende Form, q (112) immer in bedeutender Ausdehnung vorhanden.

Stellt man mit gesättigter Lösung gefüllte Schalen unter einem Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali auf, so überzieht sich trotzdem die Oberfläche der Lösung mit einem weissen Häutchen in Folge des unvermeidlichen Anziehens von Kohlensäure. So dünn dieses Häutchen ist, verhindert es doch die Verdunstung und es dauert mitunter mehrere Tage, ehe dasselbe viele Sprünge bekommt, die Verdunstung beginnt und endlich aus der übersättigten Lösung Krystalle ausfallen, die trotz Schwefelsäure etc. dennoch ziemlich langsam wachsen. Die Mehrzahl der anschliessenden Individuen ist säulenförmig nach der a -Axe, wie ein solches in Fig. 3 dargestellt ist. Die an den zuerst beschriebenen Krystallen vollkommen fehlende Zone [100] ist hier dominirend, man beobachtet nebst der scharf und gross ausgebildeten Basis c (001) nach b (010) meist schmal, e (011) ebenso und f (021) immer sehr breit und scharf entwickelt, dasselbe gilt von q (112), während h (101) und p (111) oft sehr klein sind.

Nebst diesen Säulen kommen auch Tafeln vor, von denen eine in Fig. 4, so weit es der Raum gestattet, dargestellt ist. Es sind dies die flächenreichsten Krystalle. Ihre Dicke ist in der Zeichnung noch etwas übertrieben, um die Flächen nicht gar zu schmal erscheinen zu lassen; es ist nicht ohne Interesse, ihr Wachstum zu verfolgen — c (001) wird rasch grösser, während die Dicke (nach der c -Axe)

kaum zunimmt, eine übrigens auch bei anderen Substanzen bekannte Erscheinung, hier ist sie aber an den bestimmten Habitus gebunden.

Die Breite der Zonen [100] und [010] ist wechselnd, doch übersteigt sie niemals jene der Pyramiden, sehr selten sinkt sie zur schmalen Abstumpfung herab. q (112) oder p (111), f (012) und h (101) dominiren auch hier neben c (001); die beiden ersteren zeichnen sich durch scharfe Ausbildung aus.

Beide Combinationen (Fig. 3 und 4) kann man auch aus den Wachstumsformen erhalten, die in vorwiegender Menge aus den stark übersättigten Lösungen anschliessen. Es sind einerseits ungemein dünne, nahezu quadratische Blättchen, die sich zu Gruppen vereinigen, indem sie sich längs einer willkürlichen Richtung federbartartig, oder besser sägeförmig anordnen, so dass die Diagonalen von links und rechts stehenden Individuen in eine Linie fallen. In dem dichten Gewirre hat man nicht oft Gelegenheit, solche Gruppen herauslesen zu können. Abgebrochene Individuen in gesättigte Mutterlauge eingelegt, ergänzen sich rasch zu den in Fig. 4 dargestellten Combinationen. Nach der a -Axe gestreckte Wachstumsformen sind selten, sehr häufig jedoch solche, welche nach der Axe b prismatisch ausgebildet sind, was sich namentlich optisch sehr rasch und leicht nachweisen lässt. Fig. 5 und 6 stellen diese Gebilde in Horizontalprojection und im Querschnitte dar. Sehr gerne bilden sie sich auch bei der langsamen Verdunstung, indem am oberen Rande des Lösungsspiegels, wo dieser das Glasgefäss berührt, ein Individuum anschiesst, mit der Spitze nach abwärts, wie dies die Fig. 5 zeigt. An die Spitze setzen sich ein zweites, dann ein drittes und mehr Individuen, von denen bei einzelnen die Pyramidenflächen seitlich zu wahren Hörnern auswachsen. Hierbei werden nicht alle Individuen von den gleichen Flächen begrenzt, c (001) ist immer in grosser Ausdehnung vorhanden, daran schliessen sich bald das Prisma und Domen der Zone [010] oder die Pyramiden p (111) und q (112) mit derselben Domenzone, Zone [100] wurde aber nie beobachtet. Häufig tritt hier, und nur hier, i (104) auf, welches beim weiterem Wachstume bald verschwindet. Diese Krystalle sind, wie der Querschnitt Fig. 6 zeigt, hohl, der innere Raum kann aber nur bei grösseren (bis 1 Centimeter langen, $\frac{1}{2}$ Centimeter breiten) Individuen als „negativer Krystall“ bezeichnet werden, bei den kleineren ist er schlauchförmig, alle sind gegen die Glaswand zu offen.

Das Auskrystallisiren der Substanz am oberen Rande des Lösungsspiegels, wo dieser das Glasgefäss berührt, ist nur gewissen Substanzen eigen, während man es bei anderen nicht oder nur selten beobachtet, es hat diese Erscheinung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Ausblühen, das ja auch nur einzelnen Körpern zukommt.

Spaltbarkeit. Die Krystalle des Barythydrat sind parallel c (001) vollkommen spaltbar.

Optische Orientirung. Auf c (001) tritt die spitze Mittelnie aus, beide Axen sind sichtbar, die Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene.

2. Zwillinge des Strontianhydrat.

Die Versuche, durch veränderte Krystallisationsverhältnisse vom Strontianhydrat die Form des Barythydrat zu erhalten, führten immer

zu der durch Brooke¹⁾ bereits bekannt gewordenen tetragonalen. Die einfachen Krystalle sind Combinationen von c (001) und p (111), zu denen selten b (010) hinzukommt. Brooke gibt die Elemente $a:c = 1:0.6407$, c p (001) (111) = $42^\circ 12'$.

Die eigenen zahlreichen Messungen der scharf ausgebildeten Kryställchen ergaben $42^\circ 15'$.

Vergleicht man die Elemente des Baryt- und Strontianhydrat:

$$a:b:c = 0.9990:1:1.2779 \quad \eta = 98^\circ 56'.$$

$$a:a:c = 1:1:0.6407$$

so sieht man sofort, dass durch Halbierung der c -Axe des Barythydrat die beiderseitigen Elemente nahezu gleich werden:

$$a:b:c = 0.9990:1:0.6390.$$

Wenn hier nicht dieses, sondern das obige Verhältniss angenommen wurde, so hat dies seinen Grund in dem constanten Auftreten von p , das auch häufig dominirt.

Die einfachen Individuen des Strontianhydrat sind aber in der Minderzahl, viel häufiger sind Zwillinge, deren Drehungsebene c (001) ist und wobei die zwei aufeinander liegenden Individuen scheinbar um 45° gedreht sind. Bei dem Auskrystallisiren aus stark übersättigten Lösungen erhält man dünne Täfelchen, selten handförmige Gebilde, erstere bis zu mehreren Quadratcentimeter Grösse, die aus lauter kaum Quadratmillimeter grossen Zwillingen bestehen, deren Endflächen c (001) parallel, und in einer Ebene liegen, aber einestheils sonst regellos, andertheils mit parallelen b -Axen sägeartig verwachsen sind. Bei langsamer Verdunstung, erhält man kleine, sehr scharf ausgebildete Zwillinge, c (001) steht ausnahmslos senkrecht auf dem Boden oder der Seitenwand des Gefässes, an welche sie fest angewachsen sind.

Die Zwillinge sind flächenreicher als die Einzelindividuen, fast nie fehlt m (110), seltener sieht man noch b (010), d (011) und l (101), welche letztere Formen allerdings nur durch den Zonenverband bestimmt wurden.

Das Zwillingsgesetz lautet: Zwillingsebene n (120), Drehungs- und Verwachsungsebene c (001), Fig. 7.

Die gemessenen und mit Beibehaltung der Brooke'schen Elemente berechneten Winkel sind die in der Tabelle folgenden, wozu bemerkt sei, dass sämtliche Messungen mit zwei Fernrohren ausgeführt wurden und die Flächen häufig das Fadenkreuz reflectiren. Auch hier fehlen gewölbte Flächen und dementsprechend langgezogene Bilder, hingegen treten oft mehrere sehr nahe aneinander auf.

| Flächen | Berechnet | Gemessen | Zahl der gemess. | | Grenzwerte |
|----------------------------------|-------------|----------|------------------|--------|---------------------|
| | | | Individ. | Kanten | |
| mI (110) mII ($\bar{1}10$) | 126° 52' 2" | 126° 40' | 6 | 7 | 126° 20' — 126° 58' |
| pI (111) pII (111) | 24° 31' 6" | 24° 35' | 3 | 4 | 24° 30' — 24° 41' |
| pI (111) pII ($\bar{1}11$) | 34° 58' | 35° 8' | 2 | 2 | 35° 2' — 35° 14' |
| pI (111) pII (111) | 73° 51' 3" | 73° 59' | 4 | 5 | 73° 40' — 74° 10' |
| pI (111) pII ($\bar{1}11$) | 79° 10' 6" | — | — | — | — |

¹⁾ Ann. of Phil. XXIII. S. 287. Citat nach Rammelsberg: Handbuch der krystall. Chemie.

Durch diese Messungen findet das angeführte Zwillingsgesetz seine volle Bestätigung. Bezüglich der Art der Ausbildung soll die Horizontalprojection (Fig. 8) ein Beispiel geben, zu der nur zu erwähnen ist, dass die Dicke der Zwillinge nach der c -Axe gewöhnlich nur Bruchtheile der Breitendimensionen beträgt. Ausnahmsweise sind die Prismen m stark entwickelt und die Zwillinge werden kurz säulenförmig, dies gilt aber nur von solchen, die aus stark übersättigten Lösungen rasch anschiessen.

Eine andere Verwachsungsart stellt Fig. 9 dar. Statt der aufsitzenden vier, gewahrt man häufig auch drei, zwei, ja nur ein kleines Individuum auf dem grösseren, trotzdem sitzen oder sitzt das eine genau in der Ecke, während die übrigen frei bleiben. Diese eigenthümliche Erscheinung und die grosse Geneigtheit der Formen b (010), d (011), l (101), nur einmal aufzutreten, das gänzliche Fehlen von a (100) bei Gegenwart von b (010) werfen ein Streiflicht auf die Symmetrieverhältnisse der scheinbar tetragonalen Substanz, das aber durch die Beobachtung der optischen Verhältnisse keine weitere Aufhellung erfährt, denn ungestört tritt die optische Axe auf c (001) aus.

Erklärung der Tafel XIII.

Fig. 1. Sphärische Projection des Barythydrat mit sämtlichen beobachteten Formen und den wichtigsten Zonen.

- „ 2. Barythydrat aus mässig übersättigter Lösung angeschossen.
- „ 3. „ „ durch Verdunstung einer nahezu gesättigten Lösung erhalten.
- „ 4. „ „ wie 3 erhalten.
- „ 5. „ „ vom Rande des Lösungsspiegels und dem Glasgefässe nach abwärts gewachsene Krystalle.
- „ 6. „ „ Querschnitt ebensolcher Gruppen; die einzelnen Individuen sind hohl.
- 7. Strontianhydrat. Sphärische Projection der Zwillinge. Zwillingsebene (120). Die Flächen der beiden Individuen sind mit I und II bezeichnet.
- „ 8. Strontianhydrat. Horizontalprojection desselben Zwilling.
- „ 9. Strontianhydrat. Grösseres Individuum mit kleineren, orientirt aufgewachsenen.

Fig. 2.

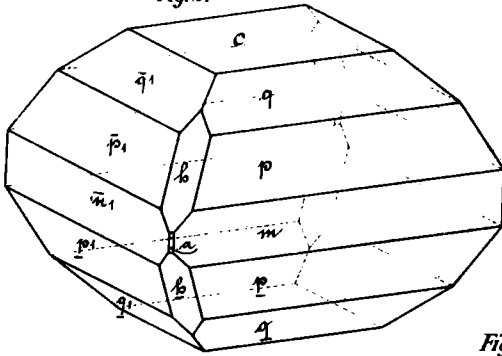


Fig. 3.

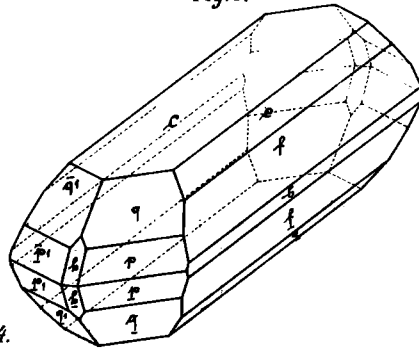


Fig. 4.

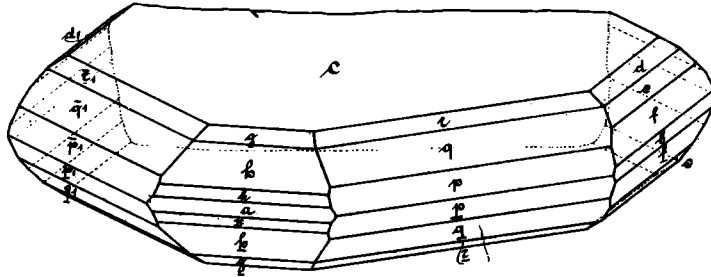


Fig. 1.

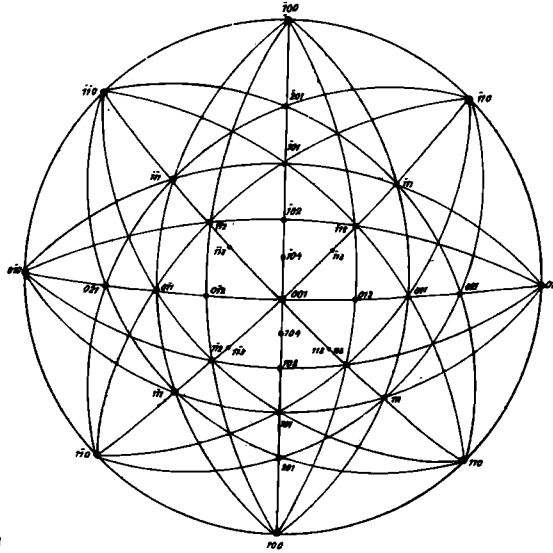


Fig. 5.

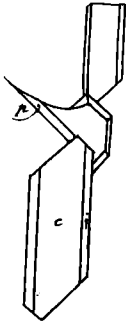


Fig. 6.



Fig. 8.

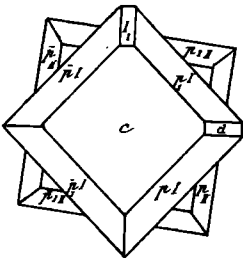


Fig. 7.

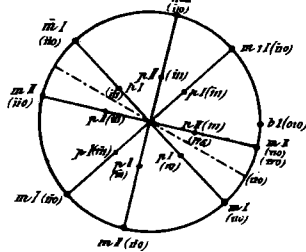
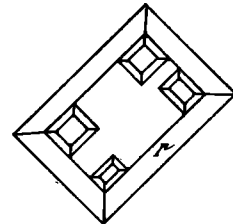


Fig. 9.



Gezeichnet: Foullon.

Lith. Anst. v. Th. Benninger, Wien.