XLVII.

Ueber die Verschiedenheit der Form bei isomorphen Krystallen.

Von

M. L. FRANKENHEIM.

In der so eben erscheinenden zweiten Abtheilung der *Act. Acad. Nat. Cur.* habe ich den Versuch gemacht, sämtliche bisher beobachtete Krystalle zu charakterisiren und systematisch zu ordnen. Die Charakteristik besteht aus der chemischen Formel und den Dimensionen der Grundform, die Eintheilung enthält die Stufen der Classe, Ordnung, Familie, Gattung und Art. Die Charaktere der vier höheren Abtheilungen beruhen auf dem Grundgesetz der Krystallographie, dem Gesetze der Rationalität, und ihre Anzahl wird daher durch die Theorie bestimmt. Auch die *Gattung*, welche alle einander isomorphen Körper enthält, beruht ausschliesslich auf den Dimensionen der Grundform; aber ihre Anzahl hängt von den beobachteten Krystallen ab, obgleich ich nicht glaube, dass sie sich noch beträchtlich, z. B. mehr als das Doppelte, vermehren wird. Eine eigene *Art* endlich macht jeder chemisch oder krystallographisch sich vor anderen unterscheidende Körper aus. Ihrer werden daher, wenn alle noch fehlenden Beobachtungen angestellt sein werden, so viele sein, wie die der krystallisirten, d. h. erstarrten unorganischen Körper.

Ausser der systematischen Zusammenstellung der Krystalle enthält die Abhandlung mehrere theoretische Untersuchungen, von denen ich diejenigen, welche sich auf die Unterschiede der Winkel innerhalb der Gattung beziehen, hier zusammenstellen will.

1. Verbindungen isomorpher Krystalle in jedem Verhältnisse.

Die Arten einer Gattung sind entweder *rein* oder *gemischt* (Zwischenarten). In jenen sind die Bestandtheile nach den gewöhnlichen Gesetzen der Chemie mit einander verbunden, so im Kalkspath, Talkspath und vielleicht auch in demjenigen Brauns-
spath, der aus gleichen Mischungsgewichten kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Talk besteht. Die Zwischenarten sind krystallisirte Verbindungen von zwei oder mehreren isomorphen Körpern in sehr verschiedenen, vielleicht jedem Verhältnisse;

258 Frankenheim, üb. die Formisomorpher Krystalle.

ihre Eigenschaften stehen zwischen denen der reinen Arten und bilden einen Uebergang zwischen ihnen, da sie je nach der relativen Menge der Bestandtheile der einen oder der andern näher liegen. Da die gemischten Arten sich in ihren physischen Eigenschaften wie homogene Körper zu verhalten scheinen, so nimmt man in ihnen, wie bei flüssigen Verbindungen von Alkohol oder Salzen mit Wasser, eine *moleculäre* Verbindung, d. h. eine innige Durchdringung der Bestandtheile an.

Aber diese Analogie ist nicht vorhanden. In den Auflösungen ist eine zwar nicht chemische, aber sehr energische *cohäsive* Verwandtschaft zwischen den Körpern, welche im Stande sind, den Aggregatzustand aufzuheben, und Producte hervorbringt, deren relative Quantitäten in der Regel für jede Temperatur vollkommen fest sind. Bei den festen Körpern ist gar keine Verwandtschaft vorhanden, ihre Verbindung hängt von den zufälligen Umständen bei der Erstarrung ab; ist diese schnell, so bleibt eine grosse Quantität der zusammenkrystallisirenden Stoffe mit einander verbunden, wird sie langsam und vorsichtig geleitet, so krystallisiren sie isolirt von einander, und man würde den Zustand, in dem sich die Verbindung isomorpher Körper befindet, gewiss nicht von dem, in welchem sich andere zusammenkrystallisirte Salze befinden, unterschieden haben, wenn sie sich nicht durch ihre Durchsichtigkeit und ihre Krystallisation beinahe wie homogene Körper verhielten.

Aber *Durchsichtigkeit* ist kein Beweis von Homogenität. Sie ist bei der als Tabaschir bekannten sehr porösen Kieselerde so gross, dass man das Brechungsverhältniss messen konnte, und sie würde unstreitig noch vollständiger gewesen sein, wenn die Kieselerde statt mit Luft mit einem andern ihr in der Lichtbrechung nahe stehenden Körper gemengt gewesen wäre. Aehnliche Erscheinungen sind an anderen, theils porösen, theils mit anderen festen oder flüssigen Stoffen gemengten Körpern gar nicht selten; sie sind durchsichtig, wenn sie nicht bei hoher Politur spiegeln, weil diejenigen Theile der Lichtwelle, welche nicht in der Richtung der regelmässigen Reflexion oder Refraction liegen, grösstentheils durch Interferenz vernichtet werden. Auch ist die Durchsichtigkeit bei den gemischten Arten nur eine seltene Ausnahme. Der reine kohlensaure Kalk ist als Kalkspath wie als Arragonit wasserhell, aber eine ge-

ringe Quantität eines an sich eben so wasserhellen kohlensauren Salzes macht den Krystall trübe, zuweilen fast undurchsichtig. Der natürliche Arragonit, der immer kohlensauren Strontian enthält, ist auch nie ganz wasserhell. Dasselbe ist bei dem Schwerspath, dem Apatit und beinahe allen natürlichen Verbindungen der Fall, von denen sonst gut ausgebildete und von fremden, nicht isomorphen Körpern freie Krystalle sehr selten durchsichtig sind, obgleich ihre Bestandtheile es für sich im hohen Grade sind. Dagegen sind künstliche Krystalle, die man vor Einmengungen sowohl isomorpher als heteromorpher Körper bewahrt hat, durchsichtig, wie Doppelspath oder Bergkrystall.

Auch die *Krystallisation* ist bei den gemischten Arten selten so vollkommen wie bei den reinen Arten. Der reine Kalkspath hat eine weit grössere Anzahl von Nebenflächen als die mit isomorphen Salzen gemischten Kalkspäthe, überhaupt findet sich in diesen an sich wasserhellen Salzen Reichthum in der Ausbildung, gewöhnlich mit Durchsichtigkeit verbunden. Aber der Durchgang, der im Kalkspath so vollkommen ist, ist in den gemischten Arten oft unterbrochen, ja zuweilen in krystallographisch gleichen Richtungen nicht gleich stark. Dass die Krystallform darnach im Ganzen regelmässig bleibt, darf nicht befremden. Auch der Quarz bedeckt trotz der Titannadeln; die er umschliesst, ganz regelmässige Höhlungen. Einflüsse aller Art verhindern im Topas, Gips, Kalkspath und Diamant keinesweges eine regelmässige Form. Bei den isomorphen Körpern tritt noch ein Umstand hinzu, der selbst sehr starke Beimengungen fast unschädlich macht, nämlich die regelmässige Lagerung der isomorphen Krystalle (s. meine Abhandl.: *Poggend. Ann.* 1836. XXXVII. 516). Wo, wie in der tesseralen Classe oder bei Aggregirung von rectangulären oder hexagonalen Prismen die Krystallformen vollständig übereinstimmen, wird auch der Raum ganz ausgefüllt, und der Krystall kann so regelmässig sein wie in den reinen Arten; wo aber zwischen den Winkeln ein gewisser, immer kleiner Unterschied ist, da wird die Krystallisation zwar etwas gestört und es bleiben immer einige kleine Zwischenräume übrig, aber die Oberfläche und die Durchgänge bleiben eben und spiegelnd und auch die Durchsichtigkeit wird in einem höhern Grade bewahrt. Indessen ist die Bildung in den gemischten Arten nur

260 Frankenheim, üb die Form isomorpher Krystalle.

ausnahmsweise ganz regelmässig, gewöhnlich ist sie mehr oder weniger gestört. Die Oberfläche und die Durchgänge sind oft gekrümmt, oft rauh, zuweilen sogar wie gebrochen; Durchgänge und Winkel, die einander gleich sein sollten, werden ungleich, und gar manche secundäre Fläche von abnormem Zeichen, manche als selbstständig aufgeführte Art verdankt ihr Dasein blos dieser zwar parallelen, aber doch nicht jede Störung vermeidenden Gruppierung. Es ist nicht schwer, diejenige Gruppierung der Kryställchen der reinen Arten anzugeben, aus denen jede an den gemischten Arten beobachtete Anomalie hervorgehen musste.

Man ist also nicht genöthigt, anzunehmen, dass die gemischten Arten homogene Verbindungen von eigenthümlicher Krystallform seien und dass das Gesetz der festen Proportionen bei der Verbindung isomorpher Körper nicht allgemein gültig sei, sondern dieses wichtige Gesetz bleibt — mit Ausnahme der Auflösungen, wo die Verbindung von einer nicht chemischen, sondern von der Cohäsion abhängenden Ursache herrührt — unangetastet. Also

1) nur die reinen Arten sind homogen, nur sie haben eine eigenthümliche Krystallform;

2) die Krystalle der gemischten Arten sind regelmässige Gruppierungen der Krystalle der reinen Arten. Die Grösse der Gemengtheile ist nicht kleiner als bei Gemengen von Krystallen verschiedener Gattungen;

3) der Mangel an Durchsichtigkeit und an Glätte, die Krümmung der Durchgänge, die scheinbare Brechung der Flächen und die Verschiedenheit krystallographisch gleicher Winkel und Durchgänge rührt gewöhnlich von einer Ungleichförmigkeit in der Gruppierung von Krystallen her, die sich nicht in ihrer ganzen Oberfläche an einander lagern können und deren relative Menge nicht an allen Theilen eines Krystalles gleich gross ist.

Ein Argument anderer Art, das auf dieselben Resultate führt, aber hier blos angedeutet werden kann, bieten die Versuche von Rudberg, Svanberg und meine eigenen über die Abkühlung von Legirungen dar.

2. Einfluss der Wärme auf die Krystallwinkel.

Um einen Krystall vollständig zu bestimmen, müsste man

seine Winkel und Dimensionen für eine gewisse Temperatur, z. B. 0° , angeben und dann als Function der Temperatur die Veränderungen, welche sie durch Wärme erleiden. Man ist aber noch sehr weit von der dazu nothwendigen Kenntniss der Elemente entfernt. Die einzigen genauen Beobachtungen, die wir besitzen, sind von Mitscherlich an dem Kalkspath, einigen ihm isomorphen Arten und an dem Arragonit angestellt. Am *Kalkspath*, den er untersuchte, hatte der Scheitelwinkel $105^{\circ} 4'$ bei 0° und $8'34''$ weniger bei 100°C . Die *erste* Columne der Tabelle ist die Grösse, um welche die Scheitelwinkel der genannten Krystalle bei 0° grösser sind als beim Kalkspath. Die *zweite* enthält die Differenz der Winkel bei 0° und 100° ; die *dritte* die Grösse, um welche die Scheitelwinkel der übrigen Krystalle dem Winkel am Kalkspath bei 0° näher stehen als bei 100° . Die *vierte* ist der Quotient der ersten und dritten Columne.

	1.	2.	3.	4.
Bitterspath	71'	4'6''	4'28''	16
Eisenspath	116'	2 22	6 12	19
Bitterspath vom Pfischthal	138'	3 29	5 5	27.

In dem letzten dieser Krystalle war die Zusammensetzung sehr gemischt und die Flächen vielleicht nicht ganz glatt. Daher rührt vermuthlich die Abweichung in der Tabelle. Die Krystalle entfernen sich von einander mit dem Steigen der Temperatur, durch Abkühlung werden also die Unterschiede kleiner und bei den ersten zwei Krystallen beinahe in einem der Differenz ihrer Winkel von dem Kalkspathwinkel gleichen Verhältnisse.

Bei dem *Arragonit* werden die Winkel durch Erwärmung so verändert, das sie sämmtlich denen des Weissbleierzses näher rücken, und zwar um eine der Differenz der Winkel nahe proportionale Grösse (s. *System der Krystalle*, S. 95). Nun ist zwar das kohlensaure Blei nicht untersucht, es wird aber wahrscheinlich durch Wärme stärker verändert als der kohlensaure Kalk. Diese Krystalle würden sich daher durch Abkühlung einander nähern. Auf so schwacher Grundlage ist es unmöglich, eine Theorie zu bauen. Das Folgende kann daher blos als Vermuthung gelten.

1) Die entsprechenden Winkel von zwei oder mehreren isomorphen Krystallen verändern sich mit der Temperatur so, dass sie entweder alle zu- oder alle abnehmen.

262 Frankenheim, üb. die Form isomorpher Krystalle.

2) Durch Abkühlung treten die Arten einander näher; sie werden aber bei keiner endlichen Temperatur einander gleich, dieses würde erst bei einer unendlich niedrigen Temperatur tsattfinden.

3) Die Form, welcher sich die Krystalle einer Gattung durch Abkühlung asymptotisch nähern und die nur durch Rechnung gefunden werden kann, ist allen Arten gemeinsam und als *Urform* der Gattung anzusehen.

4) Die Unterschiede zwischen den Winkeln isomorpher Krystalle stammen bloß aus der ungleichförmigen Wirkung der Wärme auf Körper von verschiedener Zusammensetzung *).

5) Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein allseitig gleicher Druck den Winkel in derselben Richtung verändert wie die Abkühlung.

3. Die krystallische Reihe der Körper.

Wenn man die dem Calcium im Kalkspath isomorphen Metalle nach der Grösse des Eudkantenwinkels im Rhomboëder ordnet, so findet man die Reihe:

(Ca, Pb) und (Ca, Ba); Ca; Fe und Mn; Mg

Eine solche Reihe mag *krystallische Reihe* heissen. Aehnliche Reihen können leicht aus den zu den tetragonalen und hexagonalen Classen gehörenden Gattungen abgeleitet werden. In den minder symmetrischen Classen, deren Charakteristik aus zwei oder mehreren Gliedern besteht, ist es nur dann möglich, eine krystallische Reihe aufzustellen, wenn die Krystalle immer dieselbe Reihenfolge behielten, nach welchem Winkel oder welcher Dimension man sie auch ordnen mag. Dieses ist auch in vielen Gattungen der Fall, z. B. der Gattung, zu welcher der Arragonit gehört. Sie hat die krystallische Reihe:

Ba; Sr und Ba; Ca.

Diese, mit der des Kalkspaths vereinigt, führt auf:

Ba; Sr und Pb; Ca; Fe und Mn; Mg,

wobei die wärmeren Krystalle vor den kälteren stehen. Durch Verbindung mehrerer krystallischer Reihen, wenn die Beobachtungen dazu ausreichten, könnte man eine sich über alle

*) Ich habe diese Ansicht schon 1829 bekannt gemacht. Später hat Johnston eine ähnliche Hypothese aufgestellt.

unzersetzte Körper ausdehnende *allgemeine krystallische Reihe* erlangen, in der einige Körper, die sich in verschiedenen isomeren Zuständen finden, an mehreren Orten vorkommen würden. Allein die Messungen sind dazu lange nicht genau genug. Die Gattungen haben sehr häufig Ausnahmen von jener Regel, indem ihre Arten für verschiedene Winkel verschiedenen Reihen zu folgen scheinen. Sind nun auch diese Ausnahmen um so seltener, je besser die Beobachtungen sind, so ist es doch für jetzt unmöglich, in der Theorie weiter zu gehen. In der Krystallographie, wie in jeder Natur-Wissenschaft bei ihrem Beginnen, hat man seine Aufmerksamkeit vornehmlich auf das Uebereinstimmende in den Formen gerichtet. Für das Abweichende sind die Beobachtungen nur in verhältnissmässig geringer Anzahl und selbst diese nur selten zuverlässig.

Wenn die Existenz jener krystallischen Reihen sich bestätigen sollte, so würden sie wahrscheinlich in mehreren Puncten mit denjenigen Reihen übereinkommen, welche man erlangt, indem man die Körper nach dem Einflusse der Wärme auf ihr spec. Gewicht und nach dem neuerlich mit so vielem Scharfsinne von H. Kopp untersuchten Mischungs-Volumen ordnet. Ich werde auf diesen Gegenstand an einem andern Orte zurückkommen.

XLVIII.

*Ueber die Anwendung der Krystallkunde auf die Bestimmung der Mischungsgewichte *).*

Von

M. L. FRANKENHEIM.

Die Isomorphie bietet dem Anscheine nach das sicherste Mittel dar, um die relativen Mischungsgewichte zweier Körper zu bestimmen; denn wenn zwei isomorphe Verbindungen sich chemisch nur dadurch unterscheiden, dass für die Quantität *a* des einen Körpers die Quantität *b* des andern eintritt, so dürfte man, man möchte von den Principien der Atomistik ausgehen

*) Aus meinem System der Krystalle in den Act. Acad. Nat. Cur. V. XIX. P. II. p. 139, mit einigen Abänderungen.