ter löslichen Salze bald ganz ausgewaschen wurden. — Bei der nicht erhitzten Verbindung hingegen geschieht die Zersetzung bei weitem langsamer, und geschieht überhaupt nur dadurch endlich vollständig, daß die Lösung des zersetzten Theils durch neues Wasser ersetzt wird.

Wird daher das Pulver des nicht erhitzten Polyhalits mit wenigem kalten Wasser übergossen, wodurch nur ein kleiner Theil desselben zersetzt wird, und läßt man das Ganze stehen, so bleibt der grösste, der nicht zersetzte Theil des Salzes, auch noch nach sehr langer Zeit unzersetzt, weil die nicht erhitzte Verbindung in der Lösung des zersetzten Theils unlöslich ist, was beim erhitzten, und dadurch seines Krystallwassers beraubten Polyhalit nicht der Fall ist.

Es glückte mir nicht, den Polyhalit künstlich darzustellen. Bei den Versuchen, ihn aus seinen Bestandtheilen zu erzeugen, wurde, wie ich weiter unten zeigen werde, ein anderes Salz erhalten.

(Fortsetzung folgt.)

II. *Ueber die Krystallform einiger salpetersauren und kohlensauren Salze; von Frankenheim.*

Die Methode der Normalen in der Krystallographie steht zwar dem gewöhnlichen Verfahren, bei welchem die Punkte bestimmt werden, wo die Axen von den Flächen bestimmt werden, an Anschaulichkeit nach, ist ihm aber zur Berechnung der Zonen und Winkel, sowie zu jedem wissenschaftlichen Zwecke weit vorzuziehen. Ich werde mich daher in den folgenden Aufsätzen auch bei der Bezeichnung der Grundformen und der Flächen immer der Normalen bedienen, um so mehr als dieses von mir schon in meiner 1838 erschienenen Cohäsions-Lehre und noch älteren Ab-

handlungen angewendete Verfahren seitdem von mehreren Krystallographen, unter Anderen von Miller, fast ohne Abänderung angenommen ist.

Beide Methoden, nämlich die der Normalen, wo die Lage der auf den Flächen perpendicular stehenden Linien durch gewöhnliche dreien Axen parallele Coordinaten bestimmt wird, und die von G. Rose modificirte Bezeichnungs-Weise von Weiss, können übrigens leicht auf einander reducirt werden, indem eine Fläche, deren Bezeichnung $\alpha a : \beta b : \gamma c$ ist, einer Normale entspricht, deren Coordinaten $dA : eB : fC$ sind, wenn $d = \frac{1}{\alpha}$; $e = \frac{1}{\beta}$; $f = \frac{1}{\gamma}$.

Auch die Grund-Verhältnisse $a:b:c$ und $A:B:C$ stehen in einer sehr einfachen Beziehung.

Ich setze A immer $= 1$ und nehme dafür in den tetragonalen und hexagonalen Systemen die Hauptaxen, in dem monoklinischen Systeme die ebenfalls durch die Symmetrie ihrer Lage ausgezeichnete Linie, welche allen Prismen parallel, auf alle schiefen Endflächen perpendicular steht. In dem isoklinischen (ein- und einaxigen) und triklinischen Systeme ist A die kleinste, C die größte der drei Axen.

Da es bei der Bezeichnung der einzelnen Normalen überflüssig wäre, die Zeichen A, B, C zu wiederholen, so wird von einer Fläche, welche bei Weiss die Bezeichnung $[6a:3b:2c]$ oder, wie er gewöhnlich setzt, $[a:\frac{1}{2}b:\frac{1}{3}c]$ haben würde, die Normale das Zeichen $[123]$ haben. Auch die Parenthese ist in der Regel überflüssig. Da ein Coëfficient, der zwei Ziffern hätte, sehr selten oder gar nicht vorkommt, so ist ein Trennungszeichen zwischen ihnen ebenfalls unnöthig.

Nicht selten ist der Krystall in der Richtung der kleinsten der drei Axen am stärksten ausgedehnt; diese erscheint alsdann als die Hauptrichtung und wird gewöhnlich als die Hauptaxe des Krystalls angesehen und vertical gestellt. Diese Stellung, welcher die Mineralogen eine, wie mir scheint, viel zu hohe Wichtigkeit beilegen, hat für unsere Aufgabe natürlich gar keine Bedeutung. Wichtiger ist es,

dafs die Projectionen der optischen Elasticitäts-Axen der Hauptrichtung der Prismen gewöhnlich perpendicular und parallel sind.

Der gewöhnliche *Salpeter* hat auf rechtwinklige Axen bezogen das Grund-Verhältnifs

$$A : B : C = 1 : 1,402 : 2,397 \text{ nach Miller.}$$

Statt dieser Zahlen ist es bequemer die Logarithmen von *B*, *C* und *C:B* zu setzen, also für

Salpeter	0,1468	0,3796	0,2328, Miller,
Arragonit	1587	3653	2066, Mohs,
Kohlensauren Baryt	1707	3962	2255, Mohs.

Die Grundform ist ein aus den Prismen 011 und 110 zusammengesetztes Rectangular-Octaëder.

Zu derselben krystallographischen Gruppe gehören bekanntlich auch das kohlensaure Blei, der kohlensaure Strontian und andere Salze, von denen ich einige hervorheben will.

Die *kohlensaure Magnesia* bildet sich in hohen Temperaturen immer in der Form des Kalkspaths. In niederen Temperaturen dagegen, wie G. Rose zuerst beobachtet hat, entstehen beide Formen: die des Kalkspaths sowohl als die des Arragonits. Es ist daher wahrscheinlich, dafs auch der Uebergang beider Formen bei ihr denselben Bedingungen unterworfen ist, wie bei dem kohlensauren Kalk.

Das *salpetersaure Ammoniak*, $\text{Am}\ddot{\text{N}}$, zeigt unter dem Mikroskop in gewöhnlicher Temperatur nichts eigenthümliches. Es entsteht auf einer Glasplatte wie die meisten Salze in Dendriten, die von einem oder wenigen Punkten ausgehend sich über das ganze Feld verbreiten und sich von denen anderer Körper nur durch die Winkel zwischen den Armen und die Ausbildung der Enden mit Mühe unterscheiden lassen. Um die mikroskopischen Krystalle einzeln zu erlangen, mufs man einen Weg einschlagen, welcher bei gröfseren Mengen gerade die entgegengesetzte Wirkung her-

hervorbringen würde. Man muß nämlich den zum Theil noch flüssigen Tropfen stark durchrühren und dadurch die schon entstandenen Krystalle zerbrechen. Viele der über die Glastafel zerstreuten Fragmente ergänzen sich zu wohl ausgebildeten Krystallen von mannigfacher Lage gegen die Axe des Mikroskops, und wenn dadurch auch nicht immer die vollständige Bestimmung der Krystallform möglich wird, so wird doch wenigstens die Unterscheidung derselben von anderen Formen erleichtert.

Auf diese Weise entstehen im salpetersauren Ammoniak, je nach der Fläche, mit welcher der Krystall der Glasplatte aufliegt: Rectangel, Rhomben mit gerade abgestumpften Ecken und andere Tafeln, deren Haupt- und Randflächen auf ein Prisma des isoklinischen (ein- und einaxigen) Systems führen.

Bei Anwendung einer höheren Temperatur schmilzt und sublimirt das Salz. Der Schmelzpunkt ist etwa 145°. Aber die einmal geschmolzene Masse bleibt lange unterhalb dieser Temperatur flüssig, und das Sublimat ist oftmals auch dann flüssig, wenn die obere Platte diese Temperatur niemals erreicht hat. Das Salz erhält sich also nicht nur, sondern bildet sich auch in tropfbar flüssigem Zustande weit unterhalb seines Frierpunktes, was auch bei Phosphor, Schwefel und anderen Körpern häufig beobachtet wird.

Diese Tropfen erstarren früher oder später zu Dendriten, oder wenn das Salz schon in Zersetzung begriffen war, zu einer sogar unter dem Mikroskop völlig amorph erscheinenden Gallerte, die sich jedoch zwischen den Nicol'schen Prismen ebenfalls als ein Aggregat von Krystallen verhält, die zwar unregelmäßig begränzt sind, deren optische Elasticitäts-Axen aber ebenso deutlich erscheinen wie in einem regelmäßig gebildeten Krystalle.

Aber wie die Krystalle des gewöhnlichen Salpeters erleiden auch die des salpetersauren Ammoniaks durch eine Erwärmung, die hier 100° nicht erreicht, eine gänzliche Umwandlung, die man zwar nicht im gewöhnlichen Lichte, aber sehr deutlich zwischen den Nicol's wahrnimmt, wo

jedes mikroskopische Prisma oder jeder Dendriten-Arm nicht mehr wie vor der Erwärmung ein Individuum ist, sondern in mehrere durch zuweilen sichtbare Quersprünge von einander getrennte Stücke getheilt ist.

Wenn man andererseits die in hoher Temperatur gebildeten Krystalle unter das Mikroskop bringt, wo sie allmählig erkalten, so kann man die entgegengesetzte Verwandlung deutlich beobachten und zwar am besten, wenn man den Krystall im Mikroskop so stellt, daß er zwischen den Nicol's dunkel bleibt. Alsdann wird sich bei einer gewissen, nicht bloß von der Temperatur abhängigen Zeit der bisher dunkle Krystall plötzlich erhellen und in mehrere krystallinische Stücke von abweichender Polarisation zerfallen.

Also geht das salpetersaure Ammoniak, wenn es in niederer Temperatur gebildet war, durch Erwärmung, und wenn es in höherer gebildet war, durch Abkühlung in eine andere Krystallform über.

Das salpetersaure Ammoniak krystallisirt in niedriger Temperatur in der Form des gewöhnlichen Salpeters. Die Form des in höheren Temperaturen krystallisirten Salzes habe ich noch nicht bestimmen können, da es nur in Dendriten oder dichten Krystallhaufen zu erlangen war. Das in größerer Menge im Wasserbade krystallisirte Salz bestand *nach dem Erkalten* aus kleinen Fasern und flachen Prismen, deren Querschnitt im Reflexions-Goniometer gemessen werden konnte. Es waren rhombische Prismen mit der vorherrschenden Abstumpfung der scharfen Seitenkanten; die Flächen des Prismas neigten sich zur Abstumpfung fast genau unter 126° , also ganz wie im Salpeter. Die Endflächen konnten zwar nicht gemessen werden, aber die Kante, welche sie mit der Hauptfläche machten, stand perpendicular auf den Kanten des Prismas. Das Salz war also schon in die Form des gewöhnlichen Salpeters übergegangen.

Die bei der Bildung des salpetersauren Kalis auch in der Kälte so häufig auftretenden Rhomboëder habe ich nie-

mals am salpetersauren Ammoniak beobachten können. Bei der Uebereinstimmung aller übrigen Erscheinungen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß auch in dem salpetersauren Ammoniak die in höherer Temperatur normale Form die rhomboëdrische sey.

Das *Natron* steht krystallographisch dem Kali weit ferner als das Ammoniak, und ist in dieser Beziehung dem Silberoxyde und auch dem Kalk näher verwandt als dem Kali.

Eine wirkliche Isomorphie des Natrons mit Kali, d. h. wo der eine Körper dem anderen nicht etwa in einigen Procenten beigemischt ist, sondern wo er ihn in der Verbindung ganz ersetzt, findet sich außerhalb des tesseralen Systems nur im Feldspath und in einem oder zwei künstlichen Salzen.

Haidinger beschreibt nämlich ein phosphorsaures Natron, das im monoklinischen Systeme krystallisirt und das logarithmische Grund-Verhältniß

$$9,8740 \quad 9,9143; \quad 82^{\circ} 5'$$

hat, d. h. $\log B$, $\log C$ (wenn $A = 1$) und der Winkel zwischen den Axen B und C . Es hat nach Clark die Formel $\text{Na}^{\circ} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}}'^5$.

Ein von Mitscherlich gemessenes und analysirtes Salz hat auf dieselbe Weise berechnet

$$9,8699 \quad 9,9143; \quad 82^{\circ} 55'$$

und die chemische Formel $\text{K} \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}}'^7$. Auch die Ausbildung ist bei beiden Salzen übereinstimmend; sie sind also entschieden isomorph.

Die rationelle Formel des Mitscherlich'schen Salzes ist unstreitig $\text{K} \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{H}} \ddot{\text{P}} + 16 \ddot{\text{H}}$, also in dem sogenannten Krystallwasser ist zwei Mal soviel Sauerstoff als in dem Salze selbst. Clark's Salz würde seyn $\text{Na}^{\circ} \ddot{\text{H}} \ddot{\text{P}} + 14 \ddot{\text{H}}$. Ist dieses richtig, so findet in der Zusammensetzung der Salze gar keine Uebereinstimmung statt. Aber der Wassergehalt wird oft selbst bei den besten Analysen unrichtig angegeben. Sollte sich bei einer genauen Analyse auch

in diesem Salze $16\dot{H}$ ergeben, so wäre die Basis der Salze $Na^2\dot{H}$ und $K\ddot{Na}\dot{H}$, also K isomorph mit Na.

Sieht man von dieser also noch zweifelhaften Isomorphie ab, so ist den Feldspath ausgenommen, wo auch noch Zweifel stattfinden, die einzige zuverlässige Isomorphie von K und Na bei dem salpetersauren Salze, in dem

beide in Rhomboëdern von fast gleichen Dimensionen und Spaltungsrichtungen krystallisiren.

Indessen habe ich das salpetersaure Natron bis jetzt blofs in rhomboëdrischen Formen gesehen. Eine bis zum Schmelzen gehende Erhitzung bringt keine Veränderung in seiner Krystallform hervor.

Das saure kohlensaure Ammoniak, $\dot{A}m\dot{H}\ddot{C}^2$, hat nach G. Rose's Messungen das logarithmische Grund-Verhältnifs

$$0,1720 \quad 0,3983 \quad 0,2260$$

im isoklinischen System, womit auch die Angaben von Miller und Deville übereinstimmen. Es ist also dem kohlensauren Baryt beinahe gleich. Man gab ihm früher $\frac{1}{2}$ M.G. Wasser mehr, aber nach Deville's Untersuchungen ist es, wie ich schon in meinem Systeme der Krystalle S. 147 vermuthete, dem $K\dot{H}\ddot{C}^2$ analog zusammengesetzt.

Die in gewöhnlicher Temperatur gebildeten Krystalle erleiden keine Veränderung in einer bis zum Verschwinden des Salzes steigenden Wärme. Aber zuweilen schiefst es in monoklinischen, von G. Rose gemessenen Formen an. Es ist also ebenfalls dimorph. Ich habe die Bedingungen des Ueberganges noch nicht untersucht; da das Salz in seiner Arragonit-ähnlichen Form in höherer Temperatur normal ist, so gehört die monoklinische Form vermuthlich der niedrigeren Temperatur an.

Auch das saure kohlensaure Kali, $K\dot{H}\ddot{C}^2$, ist dimorph. Seine gewöhnliche Krystallform, welche der des monoklinischen $\dot{A}m\dot{H}\ddot{C}^2$ gleich ist, verändert sich nicht, wenn das

Salz bis zu seiner Zersetzung erhitzt wird. Aber im Moment seiner Entstehung hat es noch eine zweite, bald zerstörte Form, die aber noch nicht genauer zu bestimmen war.

Die Isomorphie des $\text{AmH}\ddot{\text{C}}^2$ mit dem salpetersauren Ammoniak und dem Arragonit ist nicht ohne Interesse. Zieht man die Sauerstoff-Mischungs-Gewichte zusammen, so sind die Formeln dieser drei isomorphen Salze, wenn man das $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$ verdoppelt,

Ich will die Vermuthungen, welche sich an die Vertretung von HC^2 durch N knüpfen, nicht weiter verfolgen. Was die Vertretung von 2Ca durch AmH betrifft, so enthält sie nichts Unerwartetes. Aber man darf nicht vergessen, daß so häufig auch H wie ein Radical auftritt, die Beispiele, wo H ein Radical oder überhaupt einen anderen Körper auch krystallographisch ersetzt, sehr selten sind.

Folgendes sind die einzigen mir bekannten Beispiele:

1) Der *Ytterspath* nach Berzelius und Scheerer's Analysen $= \text{Y}^3 \ddot{\text{P}}$, krystallisirt in einem Quadrat-Octaëder, das einen Endkanten-Winkel von 124° hat.

Der von Mitscherlich analysirte und krystallographisch bestimmte $\text{KH}^2 \ddot{\text{P}}$ krystallisirt in einem Quadrat-Octaëder mit dem Endkanten-Winkel von $122^\circ 16'$ also $\text{Y}^3 = \text{KH}^2$.

2) Der *Haidingerit* nach Turner's Analyse $\text{Ca}^2 \ddot{\text{AsH}}^4$, hat nach Haidinger's Messung das Grund-Verhältniß

$$0,3051 \quad 0,3871 \quad 0,0820$$

und als Grundform ein gerades rectanguläres Prisma.

Das arseniksaure Natron, $\text{Na}\ddot{\text{AsH}}^4$, hat nach Mitscherlich das Grund-Verhältniß

$$0,3051 \quad 0,3891 \quad 0,0878,$$

also sind beide, wenn nicht etwa die Spaltungs Richtungen einen Unterschied machen, isomorph.

Die rationellen Formeln beider Salze sind

was, wenn Turner's Analyse richtig ist, unvereinbar wäre. Aber der Haidingerit wird, wie ich glaube, von einigen Chemikern $\text{Ca}^2 \text{H} \ddot{\text{As}} \text{H}^2$ gesetzt und dann wäre Ca^2 durch NaH vertreten.

3) Der *Dioplas*, $\text{CuH}\ddot{\text{Si}}$, und der *Williamit*, $\text{Zn}^2 \ddot{\text{Si}}$, krystallisiren in Rhomboëdern, jener von $126^\circ 17'$ nach Phillips, dieser von $128^\circ 30'$ nach Levy. Der Dioplas ist zwar hemiëdrisch, aber die bei dem Williamit vorkommenden Flächen bleiben von dieser Hemiëdrie unberührt. Allein die Unterschiede in der Lage der Spaltungsflächen und der Ausbildung machen die Isomorphie sehr unwahrscheinlich. Auch kann die Krystallform des Dioplas noch nicht als ganz bekannt angesehen werden, da mehrere der bei ihm angegebenen Flächen wahrscheinlich verschiedenen zwillingartig verbundenen Individuen angehören.

Zu diesen Beispielen tritt noch die Isomorphie des sauren kohlensauren Ammoniaks mit dem kohlensauren Baryt oder Kalk, so daß bis jetzt höchstens drei Beispiele von Isomorphie des Wassers mit einer Basis bekannt sind ¹⁾.

In der folgenden Tabelle habe ich die oben betrachteten kohlen- und salpetersauren Salze zusammengestellt. α ist die noch unbekannte Form des sauren kohlensauren Kalis, β die monoklinische Form desselben Salzes, γ und δ die Form des Arragonits und des Kalkspaths. Die Anordnung ist unter der Voraussetzung getroffen, daß β gegen α , und γ gegen β in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie δ gegen γ ; daß also das früher gestellte Zeichen die einer

1) Auch die Vertretung des Chlors durch Wasserstoff ist krystallographisch bis jetzt nur in einem einzigen Falle bestätigt, nämlich bei dem von G. Rose gemessenen Isatin und Chlor- oder Brom-Isatid, die, wie ich beiläufig erwähnen will, dem Haidingerit ganz isomorph sind. Zu derselben Gattung gehört auch der Hopeit, der ein borax- oder phosphorsaures Salz zu seyn scheint, und das Anemonin nach meinen Messungen. Mellithsaures Natron nach meiner Messung, und Myroxokarpin nach Miller stehen ihm ebenfalls sehr nah.

niedrigeren Temperatur zukommende Krystallform eines Salzes sey.

$\ddot{\text{K}} \ddot{\text{H}} \ddot{\text{C}}^2$	α	β		
$\ddot{\text{Am}} \ddot{\text{H}} \ddot{\text{C}}^2$	—	β	γ	
$(\ddot{\text{Ba}}, \ddot{\text{Sr}}, \ddot{\text{Pb}}) \ddot{\text{C}}$	—	—	γ	
$(\ddot{\text{Ca}}, \ddot{\text{Mg}}) \ddot{\text{C}}$	—	—	γ	δ
$(\ddot{\text{Zn}}, \ddot{\text{Fe}}, \ddot{\text{Mn}}, \ddot{\text{Ni}}, \ddot{\text{Co}}) \ddot{\text{C}}$	—	—	—	δ
$\ddot{\text{Na}} \ddot{\text{N}}$	—	—	—	δ
$(\ddot{\text{K}}, \ddot{\text{Am}}) \ddot{\text{N}}$	—	—	γ	δ

Man sieht, daß das saure kohlensaure Kali, welches krystallographisch gar nichts gemein hat mit kohlensaurem Zink, mit diesem durch das saure kohlensaure Ammoniak und den kohlensauren Kalk verbunden wird; sie gehören also trotz ihrer Verschiedenheit einer *krystallographischen Gruppe* an.

Man kennt noch die Krystallform einiger Körper, bei denen man ihrer Zusammensetzung nach eine Isomorphie mit der oben bezeichneten Gruppe erwarten sollte.

Der *Baryto-Calci* ist monoklinisch, aber verschieden vom sauren kohlensauren Kali.

Das *salpetersaure Silber* sollte, wie andere Silbersalze, dem Natron-Salze isomorph seyn. Es ist aber isoklinisch und zwar in einer mit der des Arragonits nicht zu vereinigenden Form. Ich habe mich überzeugt, daß es in einer bis zur Zersetzung steigenden Temperatur keine Veränderung seiner Form erleidet.

Die *salpetersauren Baryum-, Strontium- und Bleioxyde* krystallisiren in Würfeln, Octaëdern und Pyritoëdern. Auch bei diesen drei Salzen habe ich in hohen Temperaturen keine Veränderung der Form beobachtet.

Das *salpetersaure Lithion* hat wenigstens zwei Hydrate, von denen das eine schnell vorübergehend in regulären Octaëdern krystallisirt. Zu gleicher Zeit mit dem gewöhnlichen Hydrat entsteht ein in höheren Temperaturen unverändertes Salz in Würfeln und Octaëdern, deren Kanten und

Ecken in der Regel abgestumpft sind. Es erhält sich mit scharfen Kanten in einer durch Zerfließen der Hydrate entstandenen Flüssigkeit. Es ist allem Anscheine nach wasserfrei. Ein zweites wasserfreies aber sehr zerfließliches salpetersaures Lithion entsteht durch Erwärmen des gewöhnlichen Hydrates oder durch Krystallisation einer Lösung in hohen Temperaturen. Seine Formen können unter dem Mikroskope nicht bestimmt werden, aber es polarisirt stark das Licht und ist daher von dem tesseraleu Salze leicht zu unterscheiden.

Das salpetersaure Lithion ist also ebenfalls dimorph und es ist möglich, dafs es in der einen, in der niedrigen Temperatur normalen Form, mit dem salpetersauren Baryt isomorph ist.

Man wird mit der Zeit auch die Formen des Baryto-Calcits, des salpetersauren Silbers und Baryts mit denen unserer Tabelle verbinden können und dadurch die Reihe der Krystallformen, welche ähnlich zusammengesetzte aber krystallographisch verschiedene Körper mit einander verbindet, weiter ausdehnen.

Ich werde in einiger Zeit Gelegenheit haben, ähnliche Reihen auch in anderen Körper-Klassen nachzuweisen.

III. *Krystallochemische Monographie der Oxalsäure und ihrer Salze; von C. Rammelsberg.*

Erste Abtheilung.

Die oxalsauren Salze und Doppelsalze krystallisiren zum Theil so schön, dafs eine Untersuchung ihrer Form von grossem Interesse ist. Ausserdem ist auch manches Glied dieser Reihe noch nicht oder nur unvollständig bekannt. Im Nachfolgenden habe ich mich bemüht, das bisher Bekannte zu revidiren, und die vorhandenen Lücken so viel als möglich auszufüllen