XII. Ueber den Perowskit.

Von

H. Baumhauer in Lüdinghausen.

(Mit Taf. VII.)

Es giebt wohl kaum ein Mineral, dessen krystallographische und optische Verhältnisse eine so mannigfaltige Deutung erfahren haben, als der Perowskit. In seinen Winkeln entschieden reguläre Bildung aufweisend, wurde er im Widerspruch hiermit von Des Cloizeaux als optisch-zweiaxig, von Hessenberg als einaxig bezeichnet. Mit Ausnahme des monoklinen wurde er sämtlichen Systemen zugezählt oder doch die Möglichkeit seiner Zugehörigkeit zu denselben ausgesprochen. v. Kokscharow hielt bis auf die neueste Zeit am regulären System fest; Hessenberg musste durch die Beobachtung der optischen Einaxigkeit (— es ist freilich wahrscheinlich, dass in diesem Falle eine der beiden optischen Axen auf der betreffenden Würfeläche senkrecht stand —) zur Annahme des quadratischen Systems gedrängt werden, wenngleich er dies mit Hülfe der Hypothese einer inneren molecularen Umlagerung zu vermeiden suchte; Kennigott vermuthete, der Perowskit sei rhomboëdrisch mit einem Rhomboëderwinkel von nahe 90° ; Des Cloizeaux hielt es nicht für unmöglich, dass unser Mineral triklin sei. Doch haben der genannte Forscher und nach ihm auch v. Kokscharow sich zuletzt entschieden für das rhombische System ausgesprochen, wenngleich es Ersterem bis jetzt noch nicht gelang, das optische Verhalten des Perowskits einheitlich zu deuten, und Letzterer durch seine jüngste Annahme (s. u.) gleichfalls noch nicht alle Schwierigkeiten gehoben hat.

Eine vollständige und durchaus befriedigende Erklärung der Krystallbildung und der complicirten Verwachsungen des Perowskits liegt also noch nicht vor. Wenn auch nicht in der weitgehenden Hoffnung, alle hier auftauchenden Räthsel zu lösen, so doch in dem Gedanken, wenigstens einen Theil derselben ihrer Lösung nahe zu bringen, unternahm ich eine Unter-

suchung der wichtigsten Perowskit-Varietäten, soweit ich dieselben erlangen konnte, deren Resultate im Folgenden enthalten sind.

a. Krystalle von Zermatt.

Zuerst untersuchte ich die mir zu Gebote stehenden Krystalle resp. Krystallfragmente von Zermatt. Dieselben besitzen eine frei ausgebildete stark glänzende Fläche, welche vielfach quadratische Vertiefungen trägt, deren Seiten den scheinbaren Würfelkanten parallel gehen; an diese Flächen anstossend zeigen sie theils solche Flächen, welche auf jener senkrecht stehen, aber nicht so glänzend und von splittriger Textur sind, theils unebene Bruchflächen.

Sprengt man ein Stück schräg zur glänzenden Fläche ab, so treten an dem muscheligen Bruche deutliche, parallel laufende Zwillingsstreifen hervor, ganz ähnlich, wie man solche Streifen namentlich auf den Bruchflächen des Leucits beobachten kann, und die man nicht leicht mit den auf den Bruchflächen einfacher Krystalle häufig auftretenden Absätzen verwechseln wird. Die Zwillingsstreifen gehen den scheinbaren Würfelkanten parallel. Besonders scharf tritt aber die Zwillingsverwachsung dieser Perowskit nach der Aetzung hervor und zwar hier am schönsten bei Anwendung von verdünnter Flusssäure. Namentlich lassen dann die ursprünglich glatten Flächen ihren Bau, der an Complication demjenigen der Leucitflächen wenig nachsteht, schon bei Betrachtung mit blossen Auge erkennen. Zweckmässiger und für das Detail unerlässlich ist die Anwendung des Mikroskops bei etwa 400 facher Vergrösserung und auffallendem Lichte. Eine solche mit Flusssäure einige Minuten geätzte Fläche von circa 7 mm grösster Länge und Breite stellt Fig. 4 in vergrössertem Maassstabe dar. Wenn man das Krystallfragment, an welchem sich diese Fläche befindet, so auf dem Objectglase aufstellt, dass die Fläche horizontal liegt, und nun mittelst einer Sammellinse die Strahlen einer nicht zu nahe stehenden Lampe schräg auf fallen lässt, so treten die in der Figur gezeichneten Streifen nicht zugleich sondern während einer Drehung des Krystalles um 90° nach einander hervor. Es sind hierbei drei Fälle zu unterscheiden.

1) Die Lichtstrahlen fallen in der Richtung auf, welche durch den mit I bezeichneten Pfeil angedeutet ist. Dann treten auf fast gleichmässig hellem Grunde diejenigen (in der Figur punktirten) Theile dunkel hervor, welche mit in der Richtung des Pfeiles liegenden linienartigen Aetzzeichen bedeckt sind. Diese Eindrücke befinden sich jetzt offenbar in der für die Reflexion des Lichtes ungünstigsten Stellung, während die Vertiefungen der übrigen Flächentheile dabei das Licht verhältnissmässig stark reflectiren.

2) Die Lichtstrahlen fallen in der Richtung des mit II bezeichneten Pfeiles auf, was nach einer Drehung des Krystalles um 45° geschieht. Dann zeigen sich vorwiegend diejenigen Streifen, welche in der Figur weiss

gelassen sind. Jedoch sind sie abwechselnd von verschiedener Helligkeit, so dass stets auf einen lichterem ein dunklerer Streifen folgt. Dieser Umstand findet darin seine Erklärung, dass die Streifen mit freilich sehr kleinen, und desshalb selbst unter dem Mikroskop im reflectirten Lichte nur schwer zu erkennenden Aetzeindrücken von rhombischer Form, einer Pyramide entsprechend, bedeckt sind. Diese Eindrücke, welche bei den später zu besprechenden Krystallen gleichfalls, aber grösser und darum deutlicher erhalten wurden, besitzen nun auf den abwechselnden Streifen eine verschiedene, nach den Grenzlinien symmetrische Lage, wie es in Fig. 4 bei α dargestellt ist, wodurch sie das Licht ungleich reflectiren, wenn dasselbe in der Richtung des Pfeiles II auffällt. Fällt es hingegen in der Richtung des Pfeiles I (oder III) auf, so wird es von den Vertiefungen der abwechselnden Streifen in gleicher Weise reflectirt, dieselben erscheinen also gleich hell.

3) Die Lichtstrahlen fallen in der Richtung des Pfeiles III auf, was nach einer weiteren Drehung des Krystalles um 45° stattfindet. Diejenigen Streifen, welche mit in der Figur verticalen linienartigen Eindrücken bedeckt sind, erscheinen jetzt hell, ohne jedoch ihre nächste Umgebung hierin wesentlich zu übertreffen, während die mit gleichen, aber horizontal gelegenen Eindrücken versehenen nun dunkel sind.

Die zu der beschriebenen senkrechten Flächen sind, soweit sie ihrer Ausbildung nach eine mikroskopische Betrachtung gestatten, von jener ziemlich verschieden. Sie zeigen zwar dieselben rhombischen und linienförmigen Eindrücke, letztere überwiegen jedoch bedeutend. Dabei treten sie gleichfalls nach zwei zu einander senkrechten, den scheinbaren Würfelkanten parallelen Richtungen auf. Die Gestalt dieser Vertiefungen soll bei Besprechung der Krystalle von Achmatowsk, bei denen sie grösser und deutlicher erhalten wurden, genauer angegeben werden. Es sei hier nur bemerkt, dass sie (in verticaler Stellung betrachtet) nach oben und unten, nicht aber nach rechts und links gleich gestaltet sind, so dass die sie tragenden Flächentheile die Symmetrie eines rhombischen Prismas besitzen.

Eine optische Untersuchung des in Fig. 4 abgebildeten Krystalles wurde nicht vorgenommen. Dafür wurde ein zweiter Krystall von Zermatt, welcher während einiger Augenblicke mit geschmolzenem Aetzkali statt mit Flusssäure geätzt war, nach der glänzendsten Fläche zu einer Platte verschliffen, welche neben der Beobachtung der Zwillingslamellen und Aetzeindrücke im gewöhnlichen, die Bestimmung der Auslöschungsrichtungen im parallelen polarisirten Lichte gestattete. Die Platte ist in Fig. 2 abgebildet. Im Wesentlichen zeigt sie eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie die in Fig. 4 dargestellte Fläche. Diejenigen Theile, welche einander geradlinig berühren, herrschen bedeutend vor. Sie sind mit Aetzeindrücken bedeckt, welche abweichend von den durch Flusssäure hervorgerufenen,

eine quadratische Form, sowie eine gegen jene um 45^0 gedrehte Lage besitzen. Will man daher die oben besprochenen rhombischen Aetzfiguren auf eine Pyramide zurückführen, so muss man die mit Kalihydrat erzeugten als von den Flächen eines Makro- und eines Brachydomas begrenzt betrachten. Die zwischen die mit solchen Vertiefungen bedeckten Theile eingeklemmten schmalen anders gearteten Partien zeigen undeutliche Aetzfiguren, deren Gestalt nicht mit Sicherheit zu ermitteln war. Wie es scheint, sind dieselben annähernd rhombisch gestaltet und liegen ihrer grössten Ausdehnung nach parallel oder senkrecht zu der Richtung der Streifen, worauf sie sich befinden.

Im parallelen polarisirten Lichte zeigt die in Fig. 2 dargestellte Platte Auslöschungen parallel den Diagonalen der scheinbaren Würfelfläche, mit den Richtungen der Streifen demnach Winkel von 45^0 bildend. Dabei lässt sich an denjenigen Stellen, wo sich die schmalen Streifen mit nicht quadratischen (beim Aetzen mit Flusssäure linienartigen) Eindrücken befinden, keine oder kaum eine geringe Aufhellung wahrnehmen, eine Thatsache, welche, wie aus anderen Beobachtungen hervorgeht, lediglich darauf beruht, dass die betreffenden Streifen nur sehr dünne, der übrigen Krystallsubstanz auf- resp. eingelagerte Schichten bilden. Nur bei ganz dünnen Schliffen ist man im Stande, die optische Verschiedenheit beider Arten von Streifen im parallelen polarisirten Lichte zu erkennen, aber auch dann selbst konnte ich keine bestimmten Auslöschungsrichtungen der schmalen (in Fig. 1 und 2 punktirten) Partien beobachten. Dieselben erscheinen in der Auslöschungslage der übrigen Flächentheile nur etwas heller, wohl auch gefärbt. Zuweilen decken sich diese helleren Stellen des Schliffes nicht einmal genau mit den an der Oberfläche sichtbaren schmalen Streifen, wenn auch der Zusammenhang beider ausser Zweifel steht. Es ergiebt sich aus letzterem Umstande nur, dass die mit verschiedenen Eindrücken bedeckten Krystalltheile sich nicht in zu den scheinbaren Würfelflächen senkrechten Flächen begrenzen, sondern mit einander in innigerer und unregelmässiger Berührung stehen. — Es dürfte zweckmässig sein, gleich hier, bevor ich zu den an geätzten Perowskitkrystallen von anderen Fundorten beobachteten Erscheinungen übergehe, eine Deutung der eben geschilderten Verhältnisse zu versuchen, um von den dadurch gewonnenen Gesichtspunkten aus die ferneren Thatsachen betrachten zu können.

Zunächst sei daran erinnert, dass v. Kokscharow, nachdem er früher*) den Perowskit als regulär mit dodekaëdrischer Hemiedrie aufgefasst, in neuerer Zeit**) versuchte, die Krystallisation unseres Minerals dem rhombischen System entsprechend zu deuten. Er nahm dabei die Flächen des Würfels als diejenigen der drei Pinakoide, die des Oktaëders

*) Materialien zur Mineralogie Russlands 6, 388.

**) Verh. russ. min. Ges. 2. Ser. 13, 273. Diese Zeitschr. 2, 502.

als Pyramidenflächen und die des Dodekaëders als solche eines Prismas, eines Makro- und eines Brachydomas. Dabei gelangte er zu zwei Zwillingengesetzen, nämlich 1) Zwillingsebene $\bar{P}\infty$ und 2) Zwillingsebene $\check{P}\infty$, und betrachtete im Falle der grössten Complication die Krystalle als Sechslinge (nach beiden Gesetzen zugleich). An einzelnen Krystallen beobachtete er dem entsprechend Zickzacklinien auf den scheinbaren Dodekaëderflächen parallel $\infty O/\infty O\infty$ und führte auch die kreuzförmige Streifung der Würfelflächen auf Zwillingbildung zurück. Mit dieser Auffassung erklärte sich Des Cloizeaux nicht ganz einverstanden, indem er sich darüber in einem Briefe*) an G. vom Rath folgendermassen äusserte: »Was v. Kokscharow's Notiz über den Perowskit betrifft, so bin ich bereit, mit ihm anzunehmen, dass man die Erklärung der Anomalie dieses Minerals in einer rhombischen Grenzform suchen müsse, etwa nach der Auffassung von Mallard. Indess lehrt eine Erwägung der optischen Eigenschaften der Perowskite vom Ural und von Zermatt, dass die bisherigen Würfelflächen nicht, wie es von v. Kokscharow geschieht, als Flächen pg^1h^1 (Pinakoidflächen) der neuen Form angesehen werden können, sondern dass sie als Flächen des Prismas $m(\infty P)$ und $p(oP)$ betrachtet werden müssen. Es steht nämlich bei diesen Krystallen nicht etwa eine Bisectrix normal zu einer Würfelfläche, sondern eine der optischen Axen. Es werden nun die Dodekaëderflächen zu $\infty \bar{P}\infty$, $\infty \check{P}\infty$ und P der neuen Form, die Flächen des Oktaëders werden zu $2\bar{P}\infty$ und $2\check{P}\infty$; den Zwillingen liegt die Zwillingsebene P zu Grunde.«

In Bezug auf den tyroler Perowskit bemerkt Des Cloizeaux hingegen: »Wenn in der That, wie Hessenberg es angenommen, die Krystalle aus Tyrol Perowskit sind, so steht die Bisectrix der optischen Axen nicht auf einer Fläche des Rhombendodekaëders, sondern auf einer Fläche der würfelförmigen Form senkrecht**). Wie können wir dieses verschiedene Verhalten erklären? Kann vielleicht die grosse, von Hessenberg als dem Würfel angehörig betrachtete Fläche als entsprechend einer Rhombendodekaëderfläche der uralischen Krystalle gedeutet werden?«

Wie wenig es indess Des Cloizeaux gelang, hinsichtlich der Deutung des optischen Verhaltens unseres Minerals zu einem befriedigenden Ergebnisse zu kommen, geht aus folgender Stelle eines späteren, gleichfalls an Herrn vom Rath gerichteten Briefes***) vom 8. März 1878 hervor: »Neulich liess ich aus einem grossen Zermatter Krystalle, welcher, wie immer, in Platten parallel zu den Flächen des Pseudowürfels ein pracht-

*) N. Jahrb. f. Min., Geol. etc. 1878, 43.

**) Hessenberg giebt freilich an, dass an dem von ihm zuerst untersuchten Krystalle vom Wildkreuzjoch bei Pfisch ein schön gebildetes Kreuz mit Ringsystem auf der Würfelfläche beobachtet wurde (Min. Notizen 1874, Nr. 10, S. 38).

***) l. c. S. 372.

volles Ringsystem zeigte, eine Platte parallel einer Dodekaëderfläche schneiden. Diese ergab regelmässige Curven (Lemniscaten), welche auf stark divergirende Axen hindeuten. Ich glaubte nun die Frage gelöst in ähnlichem Sinne wie für den Boracit. Doch es ergab sich, dass andere Platten, welche ich aus demselben Krystall parallel anderen (mit jener ersten zu ein und derselben oktaëdrischen Ecke zusammenstossenden) Dodekaëderflächen schnitt, nichts derart zeigten und mich wieder in meine früheren Zweifel zurückwarfen. Es scheint, dass im Perowskit die Verwachsungen in einer so eigenthümlichen Weise erfolgen, dass jede auf Analogie gegründete Vorausbestimmung uns im Stiche lässt.«

In diesem Geständnisse, zu welchem sich Des Cloizeaux nach Anwendung der rein optischen Untersuchungsmethode gezwungen sah, lag für mich gewissermassen eine Aufforderung, den Perowskit hinsichtlich seines Verhaltens gegen Aetzmittel zu prüfen, und es ergab sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, zum mindesten das günstige Resultat, dass die an Krystallen verschiedener Fundorte gemachten Beobachtungen zu einer allgemeinen und verhältnissmässig einfachen Erklärung der Verwachsungen unseres Minerals führten.

Aus dem Umstande, dass auf den Flächen des scheinbaren Würfels nicht drei, sondern nur zwei verschiedene Arten von Aetzfiguren auftreten, folgt, dass dieselben nicht als solche der drei rhombischen Pinakoide, sondern als diejenigen eines Prismas von fast genau 90° und des basischen Pinakoides aufzufassen sind. Aus der Gestalt und Lage der Aetzeindrücke ergibt sich weiter, ob sie den Flächen ∞P oder oP angehören: die mit Flusssäure erzeugten rhombisch gestalteten werden der Basis, die linienförmigen (welche, wie erwähnt, nur nach oben und unten, nicht aber nach rechts und links symmetrisch sind) können nur dem Prisma eigen sein. Die Flächen des scheinbaren Rhombendodekaëders sind also, wie Des Cloizeaux vermuthete, zu betrachten als diejenigen der Formen P , $\infty \bar{P}\infty$ und $\infty \check{P}\infty$, die Flächen des Oktaëders als die der Formen $2\bar{P}\infty$ und $2\check{P}\infty$.

Geht man von dieser, wie ich glaube, begründeten und noch durch die Beobachtung, dass die Auslöschungen der nach Obigem als oP zu bezeichnenden Theile der Würfelflächen diagonale sind, unterstützten Auffassung aus, so gelangt man ferner zu der Annahme zweier Zwillingsgesetze, deren Vorhandensein aus dem Auftreten verschiedener oder verschieden gelagerter Aetzeindrücke auf den scheinbaren Hexaëderflächen hervorgeht. Das erste, welches bei den Krystallen von Zermatt vorherrscht, lautet: Zwillingsebene ∞P , — das andere, welches bei denselben mehr zurücktritt: Zwillingsebene P . Bei der Verwachsung nach dem ersten Gesetze müssen die rhombischen Eindrücke in zwei Stellungen erscheinen, welche um 90° (resp. sehr nahe 90°) differiren. Theoretisch lässt sich voraussehen, dass auf diese Weise an ein Individuum I sich vier Individuen

II, II', III und III' anlagern können, von denen zwar II und II', sowie III und III', nicht aber II und III parallel sind, wenn auch letzteres Verhältniss dadurch verdeckt wird, dass der Prismenwinkel einem Rechten sehr nahe kommt. Die an I angelagerten Individuen II und III wechseln nun bei den Krystallen von Zermatt mit I in geradlinig (parallel $\infty P/\infty P$) begrenzten Lamellen ab, ganz ähnlich, wie es bei den polysynthetischen Aragonitzwillingen der Fall ist.

Zu dieser Verwachsung kommt nun diejenige nach P . Hier lässt sich voraussehen, dass zum Individuum I acht Individuen treten, von welchen je zwei in Wirklichkeit parallel, die um eine Polecke angelagerten vier aber nicht parallel sind. Freilich scheinen auch von diesen je zwei gegenüberliegende, wenn man sie sich in der Combination $\infty P, \infty P, P$ denkt, parallel zu sein; dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr sind sie gegen einander um die Verticalaxe um 90° gedreht (s. auch Fig. 2 meiner Arbeit »über den Boracit« diese Zeitschr. 3, Taf. VIII). Treten nun von diesen vier, zu I in Zwillingstellung nach P befindlichen Individuen Theile oder Lamellen auf ∞P von I auf, so endigen sie daselbst in Flächen ∞P und zeigen linienförmige Eindrücke. Diese aber müssen in vier Stellungen erscheinen, wobei sie stets ihrer grössten Ausdehnung nach zwei Kanten $\infty P/\infty P$ parallel liegen, dabei aber entweder der einen oder der anderen von beiden ihre gekrümmte Seite zuwenden. Die einseitige Krümmung ist an den sehr kleinen Eindrücken, welche ich auf den Flächen der Krystalle von Zermatt erhielt, kaum oder gar nicht wahrnehmbar, die grösseren Vertiefungen der Krystalle von Achmatowsk hingegen (s. Fig. 3 und 5) zeigen sie oft recht deutlich. Fig. 4 giebt deshalb nur im Allgemeinen zwei zu einander senkrechte Stellungen der linienförmigen Aetzeindrücke wieder.

Nehmen wir die einfachsten Fälle der Zwillingungsverwachsung nach beiden Gesetzen, stets bezogen auf das erste Individuum, an, so gelangen wir im Ganzen zu $1 + 2 + 4 = 7$ mit einander verbundenen Krystallen, von denen keiner dem anderen parallel ist; rechnen wir die parallelen hinzu, so steigt diese Zahl auf $1 + 4 + 8 = 13$.

Bei den Krystallen von Zermatt liegen die nach dem Aetzen mit linienförmigen Eindrücken bedeckten, in ∞P ausgehenden Lamellen häufig zwischen, nach dem Gesetze: Zwillingsebene ∞P , verbundenen Streifen gleichsam eingeklemmt und befinden sich dann zu beiden benachbarten Partien in Zwillingstellung. Bezeichnen wir das eingeschlossene Individuum mit a , die beiden einschliessenden mit b und c , so sind die beiden P -Flächen, welche die Zwillingsebenen für die Verbindung von a mit b und von a mit c darstellen, einander nicht parallel. Dieselben schneiden sich vielmehr in einer Linie, welche parallel geht der Grenze, in welcher die beiden nach ∞P in Zwillingstellung befindlichen Streifen von b und c da zusammenstossen, wo sie in directe Berührung mit einander treten. Zeigte sich eine

derartige abwechselnde Einschaltung von Partien mit linienförmigen Eindrücken zwischen solche mit rhombischen Vertiefungen mit einer gewissen Regelmässigkeit, so könnte die ganze Verwachsung auf das Zwillingsgesetz P mit Wiederholung zurückgeführt werden (vergl. unten bei den Krystallen von Achmatowsk). Dies ist jedoch für die Krystalle von Zermatt nicht statthaft.

b. Krystalle von Achmatowsk.

Diese schwarzen, völlig undurchsichtigen Krystalle erhielt ich durch die Güte des Herrn Prof. Groth aus der mineralogischen Sammlung der Universität zu Strassburg. Die Flächen derselben sind nur stellenweise ganz eben und glänzend, sonst gefurcht oder gestreift, letzteres parallel den Hexaëderkanten und manchmal kreuzweise. Nach etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ stündiger Behandlung mit wenig verdünnter wässriger Flusssäure lassen sie unter dem Mikroskop, bei auffallendem Lichte und etwa 400 facher Vergrösserung, sowohl die Aetzeindrücke, als auch die der Vertheilung derselben zu Grunde liegende mannigfache Zwillingungsverwachsung deutlich erkennen. An einem grossen Krystallfragmente, welches, wie die übrigen, nur die scheinbaren Würfelflächen aufweist, erhielt ich die Aetzfiguren besonders schön. Die einzelnen kleineren, vor dem Ätzen vollkommen ebenen und glänzenden Stellen eignen sich natürlich am besten zur Beobachtung, und eine solche Partie des erwähnten Krystalles von circa 2 qmm Flächeninhalt, welche von den umliegenden Furchen theilweise parallel $\infty O \infty / \infty O \infty$ begrenzt wird, ist in Fig. 3 abgebildet.

Bei Betrachtung dieser Figur fällt sogleich auf, dass die dort dargestellten Verhältnisse wesentlich von denjenigen der Zermatter Krystalle abweichen. Während bei jenen der grösste Theil der vorzugsweise ausgebildeten glänzenden scheinbaren Würfelfläche von Streifen eingenommen ist, welche nach dem Zwillingsgesetze ∞P in Verbindung stehen, und die nach P verwachsenen schmalen Partien nur gleichsam eingestreut erscheinen, finden wir in Fig. 3 beiderlei Eindrücke in etwa gleicher Stärke vertreten, wobei dieselben auf den auf einander folgenden Lamellen fast regelmässig abwechseln. Die rhombischen Vertiefungen einer Stellung bedecken sogar nur zwei schmale Streifen. Das Zwillingsgesetz P herrscht also hier entschieden vor. Die linienförmigen Eindrücke erscheinen besonders deutlich ausgebildet und lassen bestimmt erkennen, dass ihnen eine den rhombischen Prismenflächen entsprechende Symmetrie eigen ist. Sie sind an einer Seite convex (— die Krümmung ist wohl auf eine Verschmelzung dreier gerader Linien zurückzuführen —), an der gegenüberliegenden geradlinig begrenzt. Ihrer grössten Ausdehnung nach liegen sie stets einer scheinbaren Würfelfkante parallel, und da die Verwachsung dem Zwillingsgesetze P folgend nach vier Flächen stattfinden kann, so sind vier Stellungen möglich. Auf dem in Fig. 3 dargestellten Flächenstücke er-

scheinen sie nur in drei Stellungen, sie wenden die convexe Seite entweder nach oben, nach unten oder nach rechts. Die vierte mögliche Lage kommt hier nicht vor. Zuweilen berühren sich auch Partien mit verschiedenen gerichteten linienförmigen Aetzfiguren in unregelmässig gekrümmten Linien. Dies ist wohl nicht so aufzufassen, als ob solche Partien zu einander in Zwillingstellung sich befänden; sie sind jede für sich einem mit rhombischen Vertiefungen bedeckten Flächentheile oP , nach dem Gesetze: Zwillingsebene P , an- oder vielleicht auch in dünner Schicht aufgelagert. Nur an zwei Stellen stossen in Fig. 3 rhombische Vertiefungen verschiedener Lage zusammen, und dort sind dazu die betreffenden beiden Lamellen jederseits von Partien mit linienförmigen Eindrücken eingefasst. Man sieht leicht ein, dass in solchen Fällen das Zwillingsgesetz P vollkommen ausreicht, um die Verwachsung zu erklären, indem die beiden in oP endigenden Streifen als nach jenem Gesetze zu den angrenzenden Theilen in Zwillingstellung befindlich betrachtet werden können. Nur wenn sich wenigstens drei neben einanderliegende und mit rhombischen Vertiefungen in abwechselnder Stellung bedeckte Lamellen zeigen, kann auch hier eine Verwachsung nach dem Zwillingsgesetze ∞P mit Bestimmtheit angenommen werden. Diesen Fall habe ich denn auch an einer anderen Stelle des Krystalles, wovon Fig. 3 ein Flächenstück darstellt, beobachtet. Jedenfalls ist er aber bei den in Rede stehenden Krystallen von Achmatowsk verhältnissmässig selten.

Zuweilen wechseln die den Flächen ∞P eigenen Vertiefungen in verschiedenen Stellungen auf dicht gedrängten Flächenstücken vielfach mit einander ab. Dabei verlaufen die Grenzen zwischen den benachbarten und zu jenen Grenzen symmetrisch liegenden Theilen nicht krumm-, sondern geradlinig. In einem solchen Falle, wo alle vier verschiedene Stellungen der genannten Eindrücke auftreten, beobachtete ich eine ausgezeichnete Gitterbildung, indem sich zwei Lamellensysteme kreuzen, ohne dass jedoch hierbei eine Durchdringung (Vermischung verschieden gelagerter Theile) stattfindet. Die betreffende Stelle ist so lehrreich, dass ich versucht habe, sie in Fig. 5 in etwa 400facher Vergrösserung wenigstens im Wesentlichen naturgetreu abzubilden. Die daselbst herrschende sehr complicirte Zwillingbildung machte es unmöglich, eine portraitähnliche Zeichnung zu liefern. Die geradlinigen Zwillingsgrenzen gehen theils den Diagonalen, theils den Seiten der scheinbaren Würfelfläche parallel. Im ersteren Falle lassen sie deutlich das Gesetz: Zwillingsebene P erkennen, bei welchem die Zwillingsgrenzen zwischen den in eine Ebene fallenden Theilen von ∞P beider Individuen parallel den Diagonalen verlaufen müssen, falls überhaupt Zwillingsebene und Verwachsungsfläche identisch sind. Die Grenzen parallel den Kanten, welche Flächentheile mit entgegengesetzt liegenden, aber nicht zu einander senkrechten Aetzeindrücken trennen, können für

sich betrachtet auf das Gesetz ∞P zurückgeführt werden, wovon man sich am leichtesten bei Zuhülfenahme zweier mit aufgezeichneten Aetzfigurer versehener Modelle überzeugen kann. Indess ist die Hinzuziehung dieses Gesetzes nicht nothwendig, indem sich die verschiedenen Stellungen sämtlich bei Annahme nur des ersten Gesetzes: Zwillingssebene P , ungezwungen erklären lassen. — Bekanntlich weisen die Krystalle von Achmatowsk auf den scheinbaren Würfelflächen häufig eine kreuzförmige, den Würfelkanten parallel gehende Streifung auf. Ist dieselbe ganz gleichmässig ausgebildet, so zerfällt die quadratische Fläche hierdurch in vier dreiseitige Sektoren, wovon also je zwei gegenüberliegende in gleicher Richtung gestreift sind. Diese Streifung war neben den Zickzacklinien auf den Dodekaëderflächen einzelner Krystalle ein Hauptgrund dafür, dass v. Kokscharow die scheinbaren Perowskitwürfel für Sechslinge mit Durchkreuzung hielt. Nach meinen Beobachtungen ist es aber zweifelhaft, ob die Streifung überhaupt in einem ursächlichen Zusammenhange mit der Zwillingsbildung steht. Es mag zwar sein, dass zuweilen die Zwillingsgrenze, wenigstens stellenweise, mit den Grenzen jener Sektoren zusammenfällt, indess habe ich namentlich an einem Krystalle beobachtet, dass die Zwillingslamellen diagonal über jene Streifung hinwegsetzen, also beide Erscheinungen in keinem directen Zusammenhange stehen. Die betreffende Fläche eines mit Flusssäure geätzten Krystalles von Achmatowsk ist in Fig. 4 abgebildet. Die Streifung ist durch ausgezogene Linien dargestellt. Ganz unabhängig davon überziehen namentlich den linken unteren Theil der Fläche sehr markirte Lamellen, welche theils schraffirt, theils punktirt gezeichnet sind. Erstere sind nach ihrem Verhalten im reflectirten Lichte zu urtheilen mit (hier sehr kleinen) linearen Vertiefungen in der Richtung der Horizontalen, letztere mit solchen in der Richtung der Verticalen bedeckt. Im Uebrigen erscheint die Fläche im reflectirten Lichte einfach. Vielleicht trägt sie daselbst rhombische Vertiefungen einer Stellung, was sich freilich wegen der sehr geringen Grösse der hier befindlichen Aetzfiguren selbst mikroskopisch nicht nachweisen lässt. Jedenfalls ersieht man aus Fig. 4, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen der Zwillingsverwachsung und der kreuzförmigen Streifung auf den scheinbaren Würfelflächen des Perowskits nicht existirt. Ein gleiches Resultat ergab die mikroskopische Betrachtung eines geätzten Krystallfragmentes, an welchem eine Würfelfläche zwar mit einer sehr deutlichen, in einer diagonal verlaufenden Grenze zusammenstossenden, zweifachen Streifung versehen war, die Vertheilung der auf der betreffenden Fläche vorhandenen, verschiedenen und vielfach abwechselnden Aetzeindrücke jedoch hiervon ganz unabhängig erschien.

Die Streifung kann also nicht, wie es von v. Kokscharow geschieht, als Beweis für die Zwillingsverwachsung angesehen werden. Vielmehr ist die Zwillingsbildung in der Regel eine derartige, dass die mit einander

verwachsenen Individuen auf den Würfelflächen nicht als einzelne grössere und regelmässig begrenzte Flächensectoren, sondern als mannigfaltig abwechselnde und oft sehr schmale Partien auftreten.

c. Krystalle aus der Nikolaje-Maximilianowskoi Mineralgrube der Nasiamskischen Berge.

Diese Krystalle verdanke ich in Folge der freundlichen Vermittelung des Herrn v. Kokscharow der kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg, und kann ich nicht unterlassen, letzterer auch an dieser Stelle hierfür meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Die betreffenden Krystalle sind braunschwarz bis schwarz, und unterscheiden sich von den vorigen wesentlich dadurch, dass sie in dünnen Schliften gelb bis braun und durchsichtig werden, so dass sie unter dem Mikroskope im durchfallenden Lichte untersucht werden können. Da die der Basis entsprechenden Vertiefungen nach dem Aetzen mit Flusssäure an diesen Krystallen sehr deutlich ausgebildet erscheinen, so kann man die Gestalt derselben an solchen Schliften genauer ermitteln. Es zeigt sich hierbei, dass die genannten Aetzfiguren in drei Formen auftreten 1) als scheinbar quadratisch gestaltete, wobei aber zwei gegenüberliegende vertiefte Kanten (der rhombischen Symmetrie gemäss) durch zwei Domenflächen abgestumpft sind, 2) als rhombische, einer Pyramide entsprechend, deren Durchschnitt mit der Fläche, auf welcher die Vertiefungen liegen, Winkel von circa 75° resp. 105° aufweist, 3) als rhombische, ähnlich den vorigen, aber mit einer Abstumpfung der beiden stumpfen Kanten, welche ebenso angeordnet ist, wie bei den erstgenannten Eindrücken.

Weniger vollkommen als die rhombischen sind hier die linearen Vertiefungen, doch lassen sie oft recht gut die den Flächen eines rhombischen Prismas entsprechende Symmetrie erkennen. Aehnlich wie bei den Krystallen von Achmatowsk treten verhältnissmässig selten verschiedenen gelagerte rhombische Vertiefungen neben einander auf, viel häufiger wechseln rhombische mit linearen Eindrücken ab. Zuweilen stossen auch lineare Aetzfiguren verschiedener Stellung zusammen. Ein gutes Beispiel für die Art der Verwachsung bei dem in Rede stehenden Vorkommen bietet der in Fig. 6 abgebildete, mit Flusssäure geätzte Krystall. Derselbe zeigt neben den scheinbaren Würfelflächen auch solche, welche Pyramidenwürfeln entsprechen würden. In der Figur sind deren nur zwei wiedergegeben, welche besonders markirte Zwillingsstreifung aufweisen. Dieselben sind im Verhältniss zu den Würfelflächen grösser gezeichnet, um die Deutlichkeit der Figur zu erhöhen. Die eine dieser Flächen *a* gab wegen ihrer ungünstigen Beschaffenheit bei der Messung des mit der oberen Würfelfläche gebildeten Winkels drei Reflexe, wovon der deutlichste, welcher nach Zudeckung der weniger glänzenden Stellen übrig blieb, den Werth $35^{\circ} 22'$ lieferte. Aus ihm lässt sich das dem regulären System entsprechende Symbol

$\infty O \frac{7}{5}$ (berechnet $35^{\circ} 32'$) ableiten. Die andere rechts gelegene Fläche b ergab für den mit der oberen Würfelfläche gebildeten Winkel den Werth $39^{\circ} 34'$, welchem das Symbol $\infty O \frac{8}{5}$ (berechnet $39^{\circ} 48'$) entsprechen würde. Doch kann hier wegen der ungünstigen Beschaffenheit der betreffenden, sowie der anstossenden Würfelflächen, noch mehr wie bei der Fläche a , der gefundene Werth resp. das daraus abgeleitete Symbol nur zur Orientirung dienen.

Was nun die auf den scheinbaren Würfelflächen auftretenden Zwillingsgrenzen betrifft, so verlaufen dieselben entweder (und meist) mehr oder weniger genau parallel einer Würfelkante oder parallel einer Diagonale, ausnahmsweise auch unregelmässig. Die Streifen parallel den Hexaëderkanten sind häufig dicht gedrängt, so beobachtete ich auf einer Strecke von 2 mm (bei α) unter dem Mikroskop an 35 derselben. Auf diesen Streifen wechseln sowohl, und zwar in der Regel rhombische Eindrücke mit linearen, als auch rhombische Eindrücke verschiedener Stellung mit einander ab. Im letzteren Falle folgen einander zwei bis vier derartige Streifen, so dass man mit Recht beide Zwillingsgesetze annehmen kann. An den diagonalen Zwillingsgrenzen stossen lineare Vertiefungen verschiedener Stellung zusammen. Auf a tritt eine grosse Zahl von Zwillingsgrenzen in zwei zu einander senkrechten Richtungen auf, an einer Stelle (bei β) konnte ich auf einer Strecke von 0,2 mm deren 30 zählen. Die Fortsetzung einiger Streifen von einer auf eine andere Würfelfläche über die Fläche b lässt die pyramidale Lage der betreffenden Einschaltungen (parallel einer scheinbaren Dodekaëderfläche) deutlich erkennen. Aetzeindrücke, welche so gross und so vollkommen ausgebildet gewesen wären, dass sie eine genauere Ermittlung ihrer Form zugelassen hätten, konnte ich weder auf a noch auf b beobachten. Im Allgemeinen nähern sich die in Rede stehenden Krystalle hinsichtlich ihres Zwillinggsbaues denjenigen von Achmatowsk. Bei beiden herrscht das Zwillingsgesetz P unbedingt vor, und beide bilden desshalb einen auffallenden Gegensatz zu dem Zermatter Vorkommen.

Im Vorhergehenden ist, wie ich glaube, der Beweis für die rhombische Natur der besprochenen Varietäten des Perowskits erbracht worden. Danach sind, wie schon bemerkt, die Flächen des scheinbaren Würfels als solche von ∞P und oP , die des Dodekaëders als solche von P , $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \check{P} \infty$, endlich die des Oктаëders als den Formen $2\bar{P} \infty$ und $2\check{P} \infty$ angehörig zu betrachten. Unter dieser Annahme kommt man für den Perowskit zu dem Axenverhältniss $1 : 1 : 0,70711$. Da die Complication der Zwillingungsverwachsung stets eine so grosse ist, und anderseits die meisten Flächen in der Regel unvollzählig auftreten, so ist es noch unmöglich, im einzelnen festzustellen, welche dem rhombischen System entsprechende Symbole den übrigen Formen, wie sie namentlich in den Zonen $\infty P / \infty P$ und

$\infty P/0P$ als scheinbare Tetrakishexaëder erscheinen, zukommen. Die bezügliche Umrechnung musste desshalb einstweilen unterbleiben.

Es liegt nahe, Beziehungen aufzusuchen zwischen den Winkelwerthen und dem Axenverhältnisse des Perowskits und denjenigen anderer Mineralien, welche eine analoge chemische Constitution besitzen. Als solche darf man wohl alle diejenigen betrachten, in welchen das Calcium der Verbindung $CaTiO_3$ durch ein anderes zweiwerthiges Metall, wie Strontium, Magnesium, Eisen, oder das Titan durch ein der gleichen Reihe (C, Si, Ti, Sn) angehöriges vierwerthiges Element ersetzt ist, oder worin beides zugleich stattfindet. Hierhin gehören z. B. Aragonit, Strontianit, Witherit, Enstatit und Hypersthen. Dieselben besitzen folgendes rhombische Axenverhältniss:

Aragonit ($CaCO_3$)	$a : b : c = 0,6228 : 1 : 0,7207$
Strontianit ($SrCO_3$)	- = 0,6089 : 1 : 0,7237
Witherit ($BaCO_3$)	- = 0,5949 : 1 : 0,7443
Enstatit ($MgSiO_3$)	} - = 0,9713 : 1 : 0,5699
Hypersthen ($[Mg, Fe]SiO_3$)	
Perowskit ($CaTiO_3$)	$a : b : c = 1 : 1 : 0,70711$

Wenn nun auch ein eigentlicher Isomorphismus zwischen dem Perowskit und einem der angeführten Mineralien nicht stattfindet, so glaube ich doch, darauf aufmerksam machen zu sollen, dass bei den drei ersten Mineralien und insbesondere bei dem dem Perowskit am nächsten stehenden Aragonit das Verhältniss $b : c$ demjenigen beim Perowskit sehr nahe kommt, während beim Hypersthen und Perowskit das Verhältniss $a : b$ fast gleich ist. Dem entsprechend finden wir beim Aragonit die Polkante von $2\tilde{\infty}$ zu $69^\circ 30'$ (was schon Hauy an das reguläre Oktaëder erinnerte), beim Perowskit zu $70^\circ 32'$; anderseits beträgt der Prismenwinkel $\infty P/\infty P$ beim Hypersthen (nach vom Rath) $91^\circ 40'$, beim Perowskit 90° . Vielleicht darf man annehmen, dass bei der Ersetzung des Titans durch Kohlenstoff das Verhältniss der Axen b und c fast unverändert bleibt, während dasjenige der Axen a und b sich ändert, sowie dass bei der Vertretung jenes Elementes durch Silicium letzteres Verhältniss fast gleich bleibt, dafür aber das erstere modificirt wird.

Ausser den genannten rhombischen giebt es noch eine andere Gruppe von Mineralien, welche ihrer chemischen Zusammensetzung nach eine Beziehung zum Perowskit erkennen lassen. Es sind dies namentlich Kalkspath, Magnesit, Eisenspath, Titaneisen und Eisenglanz.

Kalkspath ($CaCO_3$)	$a : c = 1 : 0,8543$
Magnesit ($MgCO_3$)	- = 1 : 0,8095
Eisenspath ($FeCO_3$)	- = 1 : 0,847
Titaneisen ($[Fe, Mg]TiO_3$)	} - = 1 : 1,360
($FeTiO_3$)	
Eisenglanz ($FeFeO_3$)	- = 1 : 1,359

Die Berechtigung, diese Mineralien zu einer Gruppe zusammenzustellen, ergibt sich einerseits aus dem Isomorphismus des Eisenglanzes und des Titaneisens und anderseits aus der Existenz eines Titaneisens von der Formel $FeTiO_3 + MgTiO_3$ (von Layton's Farm in New-York), welches gewissermassen als aus einem Molekül Magnesit und einem Molekül Eisenspath bestehend angesehen werden kann, in denen beiden das Kohlenstoffatom durch ein Atom Titan ersetzt ist. Nun steht der Eisenspath zu dem magnesia- und eisenoxydfreien Titaneisen (Kibdelophan) in demselben Verhältnisse, wie der Aragonit zu dem Perowskit:

Aragonit	$CaCO_3$	Eisenspath	$FeCO_3$
Perowskit	$CaTiO_3$	Titaneisen	$FeTiO_3$

Will man eine krystallographische Beziehung zwischen den drei ersten und den beiden letzten Gliedern obiger Reihe aufsuchen, so muss man die Hauptaxenlängen mit einander vergleichen. Ein solcher Vergleich ergibt nun für die einander am nächsten stehenden $FeCO_3$ und $FeTiO_3$, dass sich die Hauptaxe des ersteren zu der des letzteren genau verhält wie 3 : 5, denn es ist $0,847 = 3 : 0,2723$ und $1,360 = 5 : 0,2720$. Es wäre demnach leicht, die Formen des Titaneisens auf das Axensystem des Eisenspaths zurückzuführen. Ganz ähnlich ist, um verwandte Erscheinungen zu nennen, das Verhältniss zwischen den hexagonal-tetartoëdrischen Körpern Dioptas $[(H_2Cu)SiO_4]$ 4 : 0,5284 und Phenakit (Be_2SiO_4) 4 : 0,6644, bei welchen zwar kein eigentlicher Isomorphismus, wohl aber (worauf Rammelsberg aufmerksam machte), die Beziehung stattfindet, dass sich verhält $0,5284 : 0,6644 = 4 : 5$. Es ist nämlich $0,5284 = 4 \cdot 0,132025$ und $0,6644 = 5 \cdot 0,13222$. Ein weiteres Beispiel liefern*) der monokline Schwefel mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0,99 : 4 : 4,00$ und $\beta = 84^\circ 14'$ und das ebenfalls monokline Selen mit dem Axenverhältniss $0,99 : 4 : 4,27$ und $\beta = 89^\circ 15'$. Die Axen a sind dabei so nahe gleich, dass das verticale Prisma beider nur um $2'$ differirt, während die Axen c sich verhalten wie 4 : 5.

Es dürfte hiernach gerechtfertigt sein, die Mineralien Kalkspath, Magnesit, Eisenspath, Titaneisen und Eisenglanz als eine in gewissem Sinne zusammengehörige und den zuerst genannten, Aragonit, Strontianit, Witherit, Enstatit, Hypersthen und Perowskit, entsprechende Gruppe anzusehen. Ich will jedoch nicht unterlassen, zu bemerken, dass ich vorstehender Betrachtung keinen höheren Werth beilege, als sie nach ihrer immerhin noch unsicheren Grundlage beanspruchen kann.

*) Rammelsberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 1874, S. 669.