Es ist anzunehmen, daß auch andere Molekularkräfte, wie diejenigen, welche Elasticität und optische Eigenschaften der Körper bedingen, in ähnlicher Weise noch in endlicher Entfernung wirksam sind, und dürfte dieser Umstand die jetzt herrschenden theoretischen Ansichten über dieselben erheblich modificiren.

Berlin den 2. Mai 1869.

V. *Ueber die Isodimorphie der arsenigen und der antimonigen Säure;*
von Paul Groth.

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, daß die beiden Verbindungen As_2O_3 und Sb_2O_3 *dimorph* sind, und entweder in Formen des regulären oder in solchen des rhombischen Systems krystallisiren, und man hat wegen der vollständigen Analogie der Zusammensetzung beider die Isomorphie derselben auch in der zweiten der genannten Formen angenommen; bis jetzt sind jedoch keine Messungen der rhombischen Modification der arsenigen Säure bekannt gemacht worden, welche jene Isomorphie mit der als Weissspießglanzerz in der Natur vorkommenden rhombischen antimonigen Säure bestätigen könnten. Vor einigen Jahren ist diese, immer nur selten bei metallurgischen Processen unter weiterhin zu besprechenden Umständen sich bildende *rhombische* arsenige Säure auf der Halsbrückener Hütte bei Freiberg von Neuem vorgekommen, und der Verfasser verdankt der Güte des Hrn. Th. Richter in Freiberg, dem er zu großem Danke für seine allzeit bereitwillige Gefälligkeit verpflichtet ist, die Uebersendung des Materials, welches ihn in den Stand gesetzt hat, die Krystallform jener Substanz eingehend zu untersuchen. Die rhombische arsenige Säure bietet eine reiche Entwicklung von Formen dar,

welche wir vergebens bei dem entsprechenden Antimonoxyd suchen; aber es ist dennoch möglich, beide Körper krystallographisch auf eine Grundform zu beziehen, sie also als *isomorph* zu betrachten, wenn auch die Zahl ihrer gemeinschaftlichen Formen auf eine einzige, das Grundprisma, beschränkt ist. Im Folgenden sollen die Resultate jener Untersuchung, sowie einige andere Beobachtungen über beide Körper mitgetheilt, endlich das Wichtigste über dieselben bereits Bekannte kurz zusammengestellt werden.

1. Arsenige Säure.

A) Reguläre.

Die gewöhnliche Form (Octaëder), in welcher sich die verflüchtigte arsenige S. absetzt, wenn die Temperatur des Raumes, in welchem dies geschieht, keine zu hohe ist. Ebenfalls in regulären Octaëdern (andere Formen scheinen nicht vorzukommen) scheidet sich dieselbe aus Wasser, aus ammoniakalischer und aus salzsaurer Lösung ab. Die auf trockenem Wege dargestellten Krystalle sind gewöhnlich undurchsichtig weiß, die aus Lösungen oft durchsichtig, nach Hrn. Hirzel (Zeitschr. f. Pharm. 1851, S. 81) besonders groß beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung in Ammoniak zu erhalten.

Spec. Gewicht = 3,70 bis 3,72 Karsten, = 3,699 Guibourt.

Spec. Wärme = 0,1279 Regnault, = 0,1309 de la Rive und Marcet.

Brechungsexponent = 1,748 Roth, = 1,755 Gelb Descloizeaux.

B) Rombische arsenige Säure.

Dafs der arsenigen Säure ausser der regulären auch eine rhombische Form zukommt, fand zuerst Hr. Wöhler (d. Ann. Bd. XXVI, S. 177) bei Untersuchung eines Conglomerates von Krystallen, welche beim Abbruch eines Cobalt-röstofens zu Schwarzenfels in Kurhessen gefunden worden waren. Dieselben waren farblos, durchsichtig, von sechssei-

tiger Tafelform, wie Gyps sehr biegsam und nach der Hauptfläche leicht spaltbar. Er giebt ferner an, daß »aus einer approximativen Messung Mitscherlich's fast mit Gewißheit hervorgehe, daß die Krystallform gleich der des Weissspießglases sey«. Zur vollständigen krystallographischen Untersuchung scheinen dieselben nicht geeignet gewesen zu seyn, doch geht schon aus diesen Angaben hervor, daß sie mit den weiter unten beschriebenen vollkommen identisch waren.

Einen sehr wichtigen Beitrag zur Kenntniß dieser Substanz lieferte Hr. Pasteur (*Ann. de pharm. et chim.* [3], *XIII*, 399), indem er die Darstellung der in Rede stehenden Modification auf *nassem* Wege kennen lehrte. Sättigt man siedende Kalilösung vollständig mit der Säure, so erhält man eine syrupöse Flüssigkeit (saures arsenigs. Kalium), welche sich in Wasser löst, aber durch dessen Gegenwart allmählich zersetzt wird und einen Absatz von arseniger Säure bewirkt, welcher fast ohne Ausnahme in prismatischen Formen die Wände des Glases bekleidet. Hr. Pasteur giebt die Uebereinstimmung dieser Formen mit denen des Weissspießglanzes, und die Gleichheit des Ansehens beider, aber keine Messungen seiner Krystalle an, wozu dieselben jedenfalls zu klein waren. Der Verfasser hat die Pasteur'schen Versuche wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Die in beschriebener Weise hergestellten Lösungen gaben in einem mäßig kühlen Raume in 1 bis 2 Wochen eine beträchtliche Menge des krystallisirten Niederschlags und zwar ließen die seitlich an den Wänden ansitzenden größeren Krystalle bereits durch eine einfache Loupe dieselben Combinationen, wie sie weiterhin beschrieben werden sollen, einzelne sogar deutlich die flachen Pyramiden (s. unten die krystallogr. Beschreibung) erkennen, durch welche die Krystallform der arsenigen Säure so ausgezeichnet ist. Die prismatische Zone war weniger gut ausgebildet, doch ließen sich diese Krystalle, von deren Größe Hr. Pasteur nichts angiebt, während Hr. Debray die Pasteur'schen Krystalle in seiner weiten unten zu erwähnenden Arbeit »mikroskopische« nennt, schon mit freiem

Auge als Prismen erkennen. An Glanz und Ansehen waren sie, wie auch Hr. Pasteur angiebt, dem natürlichen Antimonoxyd sehr ähnlich. Leider war der Niederschlag nicht zur Bestimmung seiner sonstigen Eigenschaften (specif. Gewicht, Löslichkeit) zu gebrauchen, da er nicht vollständig von dem anhängenden syrupösen Salz zu trennen war. Dasselbe konnte nicht mit Wasser abgespült werden, da sich die Säure mit auflöste, noch weniger mit Alkohol, der das saure Salz ausfällt. In wenig Wasser beide gelöst, scheiden sie sich neben einander aus, leicht durch ihre Krystallform zu unterscheiden; die arsenige Säure in kurzen breiten Prismen, das saure arsenigsaure Kalium in sehr langen, dünnen, am Ende schief zugeschärften prismatischen Nadeln. Auch aus alkalischen, mit As_2O_3 nicht gesättigten Lösungen in Kali scheidet diese sich in derselben Weise aus, nachdem sich bei langem Stehen an der Luft erst eine beträchtliche Menge Krystalle von zweifach kohlensaurem Kalium abgesetzt hat. Die Kohlensäure scheint dem basischen und neutralen arsenigsauren Salze, welche, das eine im Anfang, das andere später, in der Flüssigkeit vorhanden seyn müssen, allmählich K zu entziehen, während sich ein Niederschlag von As_2O_3 bildet, der dem aus sauren Lösungen erhaltenen ganz ähnlich ist.

Ebenfalls auf nassem Wege erhielten prismatische arsenige Säure Hr. Kühn (Archiv. d. Pharm. [2], LIX, 267) und Hr. Hirzel (Zeitschr. f. Pharmacie, 1851, 81), Ersterer aus einer Lösung von arsenigsaurem Silber in Salpetersäure in concentrischen Nadeln, Letzterer aus ammoniakalischer Lösung, welche unter Ammoniakzusatz längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde.

Nach der Pasteur'schen Methode hat Hr. Nordenskjöld (diese Ann. Bd. CXIV, S. 622) aus Kalilösung sechseckige optisch zweiaxige Tafeln erhalten, welche er für Combinationen von oP , ∞P , $\infty \bar{P}$ genommen hat, und angiebt, daß die Axen a und b sich verhielten $= 1 : 0,5776$ ungefähr (d. i. $= \cot 60^\circ$, also hat Derselbe wahrscheinlich

unter dem Mikroskop den ebenen Winkel der Tafel gemessen und ungefähr 120° gefunden). Ein Prisma von 120° an α giebt es aber bei der arsenigen Säure nicht, vielmehr ist oben angegeben worden, daß dieselbe aus Kali stets in Prismen, welche nach $\infty \bar{P} \infty$ breit tafelförmig sind, krystallisirt. Darnach ist es sehr wahrscheinlich, daß die von Hrn. Nordenskjöld erhaltenen Formen solche Tafeln nach $\infty \bar{P} \infty$, begränzt durch ein Octaëder, waren. Endlich hat Hr. Scheurer-Kestner prismatische Nadeln von As_2O_3 erhalten, indem er eine concentrirte Lösung von Arsensäure mit arseniger Säure übersättigte (*Bulletin de la soc. chim. Par.* 1868, X, 444).

Hr. Debray (*Compt. rend. LVIII*, 1209, Ann. d. Chem. und Pharm. Supplbd. III, 250) hat durch einen wichtigen Versuch die Bedingungen kennen gelehrt, unter welchen sich die Dämpfe der arsenigen Säure in der prismatischen Form niederschlagen. Er hat amorphe Säure in ein Glasrohr eingeschlossen und dieses, mit einer passenden Hülle umgeben, um sein schnelles Erkalten zu verhüten, vertical über einem Gasofen angebracht und 8 bis 10 Stunden lang erhitzt, wobei der untere Theil eine Temperatur von 400° , der obere nur von 200° annahm. Nach dem Erkalten befand sich unten noch etwas glasige Säure, in dem mittleren Theile des Rohres eine große Menge bereits mit freiem Auge erkennbarer Prismen, im oberen nur Octaëder; im Verlauf der Abkühlung hatten sich auf die Prismen einzelne Octaëder aufgesetzt. Es ist durch diesen schönen Versuch vollkommen festgestellt, daß die fragliche Substanz sich auf solchen Wänden, welche beträchtlich heißer sind, als 200° , stets in der rhombischen Modification absetzt, und dadurch auch das verhältnißmäßig seltene Vorkommen derselben bei metallurgischen Processen erklärt, da in den Flugstaubkammern, wo die aus den Oefen tretenden Gase zuerst Gelegenheit zu ruhiger und allmählicher Verdichtung (der Bedingung für das Entstehen deutlicher Krystalle) finden, die Wände selten eine so hohe Temperatur haben dürften.

Die wenigen Fälle, in denen die rhombische arsenige Säure seit der ersten Wahrnehmung durch Hrn. Wöhler auf trockenem Wege als zufällig entstanden wieder beobachtet worden ist, sind die folgenden:

Hr. F. Ulrich beobachtete (Zeitschr. f. d. gesamt. Naturwiss. von Giebel und Heintz, XI, 261) auf der Okerhütte am Harz arsenige Säure, welche sich in Rösthaufen auf einzelnen Erzstücken (die also eine besonders hohe Temperatur angenommen hatten) in dünnen rechtwinkligen Tafeln abgesetzt hatte, welche am freien Ende sehr spitz zugeschärft erschienen. Dieselben waren aber nicht biegsam und spaltbar, sondern zeigten im Bruch deutlich unter dem Mikroskop, dafs sie aus einem Aggregat kleiner Octäeder bestanden, also Paramorphosen der regulären nach der rhombischen As_2O_3 waren. Es ist nicht bekannt, was hier den Uebergang der einen in die andere Modification bedingt habe. Hr. Ulrich theilt mir brieflich mit, dafs schon vor etwa 20 Jahren glattflächige glänzende, also nicht paramorphosirte Krystalle unter ähnlichen Verhältnissen auf der Okerhütte vorgekommen seyen.

Wahrscheinlich das massenhafteste aller bisherigen Vorkommnisse ist das von Hrn. F. Claudet beschriebene (*Journal of the Chem. Soc. Lond.* 1868, p. 179) aus den Schwefelkiesgruben von San Domingos in Portugal. Dasselbst hat das, durch den neuen Grubenbetrieb erfolgte, Trockenlegen der von den Römern herrührenden und mit Wasser erfüllt gewesenen alten Baue eine spontane Entzündung der darin aufgehäuften Kiesmassen hervorgerufen, das in den Erzen enthaltene Arsen ist in grossem Maafsstab verflüchtigt worden und hat sich in den höher befindlichen Spalten und Höhlungen in, bis ein Zoll langen, rhombischen Krystallen abgesetzt. Dieselben hatten alle von Hrn. Wöhler angegebenen Eigenschaften, waren halbdurchsichtig, hatten ein spec. Gewicht von 3,85, eine Härte von $2\frac{1}{2}$, und zeigten Einwirkung auf das polarisirte Licht. Kaltes Wasser löste von den Krystallen 1 Proc., von den gepulverten 1,75 Proc; eine gesättigte siedende Lösung enthielt 2,47 Proc.,

also etwa so viel, als sie octaëdrische arsenige Säure aufzunehmen vermag. Durch Sublimation und Lösung gaben sie nur Octaëder.

Einen dem vorigen sehr ähnlichen Fall theilt Hr. Scheurer-Kestner (*Bull. d. l. soc. chim. Par.* 1868, t. X, 441) mit. In dem Hauptkanal eines Kiesofens, welcher die schweflige Säure in die Bleikammern führt, hatten sich mehrere Millimeter lange, grad rhombische Prismen von As_2O_3 abgesetzt. Hr. Sch.-K. sagt a. a. O., dafs in den von Wöhler, Claudet und ihm beschriebenen Fällen die Verbindung sich stets in einem langsamen Strome von schwefliger Säure niedergeschlagen habe, und hält dies für eine wesentliche Bedingung der Bildung der rhombischen Modification. Sein Versuch, dieselbe im Kleinen unter diesen Umständen herzustellen, ist indefs vergeblich gewesen, während anderseits Hr. Debray (s. oben) nachgewiesen hat, dafs sie sich ohne schweflige Säure in hoher Temperatur bildet. Wenn auch demnach jene Vermuthung des Hrn. Scheurer-Kestner nicht richtig, und die erste Bedingung für ihre Entstehung die geeignete Temperatur ist, so bleibt doch dabei nicht ausgeschlossen, dafs vielleicht auch das zugleich vorhandene schwefligsaure Gas eine Einwirkung in dieser Richtung haben kann.

In allen genannten Fällen scheint die Substanz nicht in solchen Krystallen vorgekommen zu seyn, welche sich zu Messungen geeignet hätten. Dies ist nur der Fall mit denjenigen, welche i. J. 1867 auf der Halsbrückner Hütte bei Freiberg in Sachsen gefunden worden sind. Nach einer kurzen Mittheilung ihres Vorkommens (*Berg- und Hüttenmänn. Zeitung*, 1867, S. 143) wurden sie beim Einreißen eines Schachtofens innerhalb der Wände des Ofens, etwa 1 Fuß von der Innenfläche und ebenso viel über der Form gefunden, während in gröfserer Höhe über derselben sich nur Octaëder abgesetzt hatten. Die Dämpfe der arsenigen Säure hatten also die porösen Wände des Ofens durchdrungen und sich in den Höhlungen da, wo die Temperatur die erforderliche Höhe hatte, in der prismatischen, weiterhin

in der gewöhnlichen Form niedergeschlagen. Da die Poren demnach mit einander communicirten, können Differenzen des Druckes, wie a. a. O. vermuthet ist, nicht mitgewirkt haben, sondern nur solche der Temperatur, ganz wie in dem beschriebenen Debray'schen Versuch in dem Glasrohr offenbar überall derselbe Druck herrschen mußte. Das erwähnte, vielleicht das schönste der bisherigen Vorkommnisse, ist leider erst etwas zu spät beachtet worden, so daß nur eine ganz kleine Portion des interessanten Körpers gesammelt und in der Sammlung des Oberhüttenamts zu Freiberg niedergelegt worden ist. Trotzdem hatte Hr. Th. Richter, welcher derselben vorsteht, die Güte, mir so viel davon zur Verfügung zu stellen, als zu einer eingehenderen Untersuchung nöthig war, deren Resultate nun in dem Folgenden mitgetheilt werden sollen:

Beschreibung der rhombischen arsenigen Säure von Freiberg. Die farblosen Krystalle sitzen dichtgedrängt theils direct auf der Ofenmasse, theils auf einer fasrigen und mehligten Unterlage, die aus derselben Substanz besteht, welche wahrscheinlich schnellerem Absatz ihre Entstehung verdankt und daher nicht deutlich krystallisirt erscheint. Ihre Gröfse geht bei einzelnen tafelförmigen bis zu 12 Millim. Länge, 5 Millim. Breite und 1 bis 2 Millim. Dicke, indess sind die wohl ausgebildeten, auf welche sich die Abbildungen (Fig. 1 bis 4 Taf. VII) beziehen, kleiner, 4 bis 5 Millim. lang und etwa 2 Millim. breit. Es sind rhombische Prismen, durch Vorherrschen der Abstumpfung der scharfen Kanten breit tafelförmig¹⁾. An dem freien Ende ist fast immer das primäre Octaëder *o* am größten ausgebildet, daneben eine Reihe sehr flacher Pyramiden α , β , γ , welche sämmtlich mit einander und mit der Tafelfläche *b* in einer Zone liegen, s. Fig. 1 und 3 Taf. VII. Oft sind von den beiden Zonen *b*, α , β , γ dieses Poles nur die eine deutlich ausgebildet (Fig. 4), während von den Flächen der anderen nur geringe

1) Vergl. die Figuren 1 bis 4 Tafel VII, welche die complicirteren Combinationen darstellen, und Fig. 5, die eine Projection sämmtlicher Flächen nach der Quenstedt'schen Methode giebt.

Andeutungen vorhanden sind, so daß ein solcher Krystall ein monoklinisches Ansehen erhält, oder, da die Schiefe der Kanten $\gamma:\gamma$ gegen die Horizontale nur unbedeutend ist, diese Octaëder leicht für rhombische Domen gehalten werden könnten. Selten ist eine dieser Zonen ganz allein am freien Ende ausgebildet. Wenn das Octaëder o vorherrscht, ist stets seine Combinationskante mit b durch ein anderes, n , abgestumpft. Alle genannten Flächen sind zwar klein, aber von hellstem Glanze, so daß selbst diejenigen, welche nur kleine Bruchtheile eines Quadratmillimeters groß waren, mit ziemlicher Annäherung gemessen werden konnten. Anders verhält es sich mit der verticalen Zone, die sich zwar ebenfalls reich an Flächen zeigte, welche aber sämmtlich so matt, gestreift und gekrümmt erschienen, daß nur sehr ungenaue Bestimmungen derselben ermöglicht werden konnten, daher bei einigen das Zeichen unbestimmt blieb. Die vorhandenen Flächen, mit Einschluss dieser nicht sicher zu bestimmenden, sind die folgenden:

(Buchst. d. Fig.)		(Naumann)		(Weifs)
o	=	P	=	$(a : b : c)$
n	=	$\bar{P}\frac{1}{7}$	=	$(a : \frac{1}{7}b : c)$
α	=	$\frac{1}{12}\bar{P}\frac{1}{48}$	=	$(12a : \frac{1}{4}b : c)$
β	=	$\frac{1}{12}\bar{P}\frac{1}{24}$	=	$(12a : \frac{1}{2}b : c)$
γ	=	$\frac{1}{12}\bar{P}\frac{1}{12}$	=	$(12a : b : c)$
δ	=	$\frac{1}{12}\bar{P}\infty$	=	$(12a : \infty b : c)$
a	=	$\infty\bar{P}\infty$	=	$(a : \infty b : \infty c)$
b	=	$\infty\bar{P}\infty$	=	$(\infty a : b : \infty c)$
p	=	∞P	=	$(a : b : \infty c)$
m	=	$\infty\bar{P}2$	=	$(\frac{1}{2}a : b : \infty c)$
$[\mu$	=	$\infty\bar{P}\frac{2}{5}$	=	$(\frac{5}{2}a : b : \infty c)]?$
$[\nu$	=	$\infty\bar{P}\frac{1}{5}$	=	$(5a : b : \infty c)]?$
$[z$	=	xP	=	$(a : b : xc)]?$

Von diesen Flächen liefs sich das Grundoctaëder o am genauesten bestimmen, daher die an demselben erhaltenen

Messungsergebnisse der Rechnung zu Grunde gelegt wurden; indess weichen auch hier, mehr noch bei den übrigen Formen, die an verschiedenen Krystallen gewonnenen Zahlen weit mehr von einander ab, als die Beschaffenheit der meist ganz ebenen Flächen erwarten ließe. So wurde für $o: o$ (Kante A) an verschiedenen Krystallen gefunden $97^{\circ} 19' - 27'$, besser übereinstimmend $o: b = 104^{\circ} 20' - 23'$. Für diese beiden Winkel wurden die Mittel der zuverlässigsten Werthe zur Rechnung genommen. α war stets so schmal, daß es nur an zwei Krystallen annähernd gemessen werden konnte, doch genügten die erhaltenen Zahlen zur Bestimmung seines Zeichens. δ wurde nur an einem Krystall als sehr schmale Abstumpfung der Endkante $\gamma: \gamma$ gefunden, welche Fläche gegen b ungefähr 90° , wie die Messung ergab, geneigt war. α ist ebenfalls sehr selten, wenigstens als meßbare Fläche; angedeutet erscheint es allerdings stets durch die Rundung der stumpfen Prismenkante. Wie bereits oben bemerkt, ist die Ausbildung der prismatischen Zone eine sehr ungünstige. Fig. 2 giebt eine Andeutung der Lage der Flächen derselben. Das Grundprisma p , obgleich nur schwach spiegelnd, konnte durch seine Neigung gegen o (s. unten den Werth i. d. Tabelle) sicher erkannt werden, da es in dieser Richtung nicht gekrümmt ist, sondern nur von rechts nach links, nach den benachbarten prismatischen Flächen hin. Aus diesem letztern Grunde wurde aber seine Neigung gegen $b = \infty \bar{P} \infty$ von 107° bis 113° gefunden (berechnet: $110^{\circ} 36'$). Sicher bestimmen ließe sich nur einmal ein anderes Prisma m (s. Tab.). Außer diesen sind noch zwei schärfere vorhanden, deren Zeichen indess nicht mit voller Sicherheit zu bestimmen waren. Die Neigung des einen, μ , zu b wurde im Mittel einiger, um mehrere Grade abweichenden, Bestimmungen zu $131^{\circ} 51'$ gefunden; das Zeichen $\infty \bar{P} \frac{2}{5}$ würde $133^{\circ} 13'$ erfordern. Für das zweite ν ergab sich ebenso $154^{\circ} 23'$ (berechnet: $151^{\circ} 56'$ für $\infty \bar{P} \frac{1}{5}$). Endlich liegt noch nahezu in der prismatischen Zone ein sehr steiles Octaëder α der Hauptreihe, ungefähr $a: b: 15c$. Dasselbe ist fast immer

vorhanden (vielleicht sogar mehrere), oft ziemlich vorherrschend (s. Fig. 2, 3, 4) und giebt zuweilen den Krystallen das Ansehen, ähnlich dem spiefsig krystallisirten Aragonit. Diese Flächen sind aber stets so matt und zusammengesetzt, daß keine zuverlässigen Messungen zu erhalten waren, überdies sind sie sehr leicht mit Scheinflächen zu verwechseln, welche durch das Aneinanderlegen benachbarter Individuen entstanden.

Im Folgenden sind die sämmtlichen Resultate der Messungen zusammengestellt. Es bedeutet dabei *a* die *Brachydiagonale*, *b* die *Makrodiagonale*, *c* die *Verticalaxe*; *A* die makrodiagonale Polkante, *B* die brachydiagonale Polkante, *C* die horizontale Basiskante der rhombischen Pyramiden. Für die Rechnung sind die mit * bezeichneten Werthe (s. dartüber oben) genommen, und neben den daraus berechneten Neigungswinkeln ist jedesmal, wo ein Winkel nur an einem Krystall mit Sicherheit ermittelt werden konnte, dieser Werth allein als »beobachtet« angegeben, andernfalls das Mittel der zuverlässigsten Bestimmungen an mehreren Krystallen; letztere Zahlen sind mit M. (= Mittel) bezeichnet.

Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 0,3758 : 1 : 0,3500.$$

Neigungswinkel:

		berechnet:	beobachtet:
<i>o</i> : <i>o</i>	Kante <i>A</i>		= *97° 22' M.
»	» <i>B</i>	= 151° 16'	151 18 M.
»	» <i>C</i>	89 42	
»	über die Basis	90 18	90 26
<i>o</i> : <i>b</i>			*104 22 M.
<i>n</i> : <i>n</i>	Kante <i>B</i>	58 18	(56° ungef.)
<i>n</i> : <i>b</i>		140 51	141° 37'
<i>n</i> : <i>o</i>		133 31	132 30
α : α	Kante <i>A</i>	174 50	174 45
»	» <i>B</i>	71 14	70 43 M. (appr.)
α : <i>b</i>		144 23	144 47 M.

		berechnet:	beobachtet:
$\beta : \beta$	Kante A	172° 38'	
"	" B	110 10	
$\beta : b$		124 55	124° 48' M.
$\beta : \alpha$		160 32	160 44
$\gamma : \gamma$	Kante A	171 38	171 26
"	" B	141 32	141 43 M.
$\gamma : b$		109 14	109 11 "
$\gamma : o$		142 52	142 58
$\beta : \gamma$		164 19	164 21
$\beta : \gamma'^1)$		125 51	126 4
$\alpha : \gamma$		144 51	144 16
$p : p$ an a		138 48	
$p : b$		110 36	
$p : o$		134 51	134 59
$m : m$ an a		158 42	
$m : b$		100 39	100 40
$a : b$		90 0	89 55.

Spaltbar sind die Krystalle, wie schon Hr. Wöhler angegeben, nach $b = \infty P \infty$ mit ausgezeichneter Vollkommenheit, so daß man die dünnsten und biegsamsten Blättchen nach dieser Fläche ablösen kann. Ferner existirt ein fasriger Bruch nach dem Prisma p . Wegen der sehr großen Weichheit und Biegsamkeit, welche die des Gypses übertrifft, ist letzterer schwer darzustellen.

Optische Untersuchung. Die optischen Eigenschaften ließen sich, theils wegen der Kleinheit der meisten Krystalle, besonders aber wegen der Schwierigkeit des Schleifens einer so weichen und biegsamen Substanz, senkrecht auf den Hauptblätterbruch, der dem des Glimmers Nichts nachgibt, nur sehr unvollständig bestimmen. Die *optische Axenebene* ist die vollkommene Spaltfläche $\alpha \tilde{P} \infty$, von den in dieser Ebene liegenden Elasticitätsaxen ist die Hauptaxe die der kleinsten, die Brachydiagonale die der größten Elasticität. Von den normal zu jener Fläche angelegten Schliffen gelang aus den

1) Die an der anderen Seite liegende Fläche von γ , gemessen über δ .

bereits angegebenen Gründen nur derjenige senkrecht zur verticalen Axe so weit, um in Luft einige undeutliche Farbenringe zu zeigen, welche in Oel mit Natriumlicht zwar mehr hervortraten, ohne indeß so deutliche Axenbilder zu liefern, daß die Platte zur genauen Messung des Axenwinkels tauglich gewesen wäre. Der Winkel der optischen Axen ergab sich als nahe einem rechten gleich; wahrscheinlich ist also die vertikale Axe *c* die erste Mittellinie, und, da diese die Axe kleinster Elasticität ist, die Krystalle negativ.

Die Abweichung der optischen Eigenschaften von denen des isomorphen Antimonoxyds, welche Hr. Descloizeaux (*Nouv. rech. s. l. propr. opt. d. crist. Par. 1867, p. 58*) mitgetheilt, sind sehr erheblich.

Das *specifische Gewicht* der rhombischen As_2O_3 wurde in absolutem Alkohol (wegen der Löslichkeit in Wasser), dessen spec. Gew. in zwei Versuchen zu 0,79567 und 0,79535 bestimmt wurde, genommen und daraus dasjenige in Bezug auf Wasser berechnet. Es ergab sich zu 4,151 (ein wenig genauer Controllversuch 4,217). Diese Zahl ist so viel höher, als die von Hrn. Claudet gefundene (s. S. 419) von 3,85, daß die Substanz des Letzteren wahrscheinlich schon theilweise paramorphosirt gewesen seyn muß. Bei der arsenigen Säure ist demnach, wie beim Antimonoxyd, das spec. Gew. der rhombischen Modification höher, als das der regulären, wie folgende Uebersicht zeigt:

	As_2O_3	Sb_2O_3
Regulär:	3,70	5,26
Rhombisch:	4,15	5,57

II. Antimonige Säure.

A) Reguläre.

Während bei der arsenigen Säure die octaëdrische Form die gewöhnlich sich bildende, die prismatische die weit seltener ist, verhält sich die analoge Sauerstoffverbindung des Antimons bekanntlich umgekehrt. Sie krystallisirt gewöhnlich in Formen des rhombischen Systems. Reguläre Octaëder hat nach Mitscherlich (d. Ann. Bd. XXVI, S. 180)

zuerst von Bonsdorff dargestellt, indem er Antimonchlorid in kohlensaurem Natrium löste, wobei sich das Oxyd in der genannten Form abschied. Hr. Wöhler erwähnt außerdem a. a. O., daß *Zinken* auf der Harzgeroder Hütte beim Schmelzen von Schwefelantimon Octaëder von Sb_2O_3 beobachtet, und er selbst durch anhaltendes Schmelzen von Antimon dergleichen dargestellt habe. Hr. Pasteur, der von Bonsdorff's Versuch nicht gekannt zu haben scheint, hat diese Modification in ganz analoger Weise, wie jener, erhalten (*Ann. d. pharm. et chim.* [3], t. XIII, p. 399). Er hat frisch gefälltes und mit überschüssiger kohlens. Natriumlösung ausgewaschenes Algarothpulver mehrere Tage lang mit jener digerirt; das entstandene bräunliche Oxyd zeigte unter dem Mikroskop Octaëder (zuweilen auch *Cubooctaëder*), daneben aber auch prismatische Krystalle. Hr. Debray (a. a. O.) giebt an, daß die Auflösung von Antimonoxhydrat in Kalilauge beim Erkalten kleine Octaëder liefere, und daß (nach Mitscherlich) besonders große zu erzielen seyen, wenn man eine Lösung von SbCl_3 in HCl mit heißem Wasser versetzt, bis der Niederschlag sich eben nicht wieder auflöst, und erkalten läßt.

Viel ausgezeichnete und größer krystallisirt findet sich nun, bisher aber nur an zwei Fundorten, das octaëdrische Antimonoxyd in der Natur als *Senarmontit*, in der Provinz Constantine in Algier und bei Perneck in Ungarn. Von diesem Mineral theilt Hr. Descloizeaux (*Nouv. rech. s. l. propr. opt. d. crist. Par.* 1867, p. 9) mit, daß die Krystalle desselben ähnliche Erscheinungen darbieten, wie sie derselbe Beobachter an dem Boracit gefunden hat. Platten, senkrecht zu den Octaëderaxen geschliffen, zeigen bei parallelem Licht im Polarisationsapparat unregelmäßige Farben und eine mehr oder weniger vollständige Auslöschung in vier triangulären Sektoren, welche durch schmale gekrümmte Banden, die aufeinander rechtwinkelig und den Würfelflächen parallel sind, getrennt werden. Das convergirende Licht läßt hie und da ein Ringsystem, durchschnitten von einer schwarzen Bande und verschieden orientirt je nach der untersuchten Platte,

erkennen. Dasselbe scheine einer optischen Axe, die etwas schief zur Platte steht, zu entsprechen. Obgleich die Ringe im Allgemeinen breiter, weniger zahlreich und mehr verwachsen, als im Boracit, seyen, so meint doch Hr. Descloizeaux, daß die Erscheinung ohne Zweifel von der Einlagerung zahlreicher, doppeltbrechender Lamellen einer andern Substanz herrühre, während es wenig wahrscheinlich sey, daß es die Wirkung unregelmäßiger Polarisation sey. Da die eingelagerte Substanz kein Weißspiegsglanzerz, das zwei sehr nahe liegende optische Axen besitzt, seyn kann, vermuthet er darin rhombische arsenige Säure, da der Senarmontit oft Spuren von Arsen enthält. Allerdings ist durch die oben mitgetheilten Beobachtungen erwiesen, daß die rhombische arsenige Säure zwei sehr divergirende Axen besitzt, doch scheint mir die Doppelbrechung derselben nicht so stark zu seyn, daß sie in so dünnen Lamellen, in denen sie hier anzunehmen wäre, noch derartige Farbenringe zeigen könne. Auch erscheint das Zusammenkrystallisiren der rhombischen Modification der einen mit der octaëdrischen der andern Säure *chemisch* ziemlich unwahrscheinlich, vielmehr liegt es näher, anzunehmen, daß der geringe Arsengehalt als isomorphe Beimischung (regulär) darin vorhanden ist. Die Beobachtungen Hrn. Descloizeaux's und einige eigne darüber scheinen mir auf eine andere Erklärung hinzudeuten. Durch die octaëdrische Spaltbarkeit der Substanz ¹⁾ ist es leicht, sehr kleine und dünne, ganz durchsichtige Spaltungsblättchen zu erhalten; diese unter einem stärkern Mikroskop untersucht, ließen keine fremdartige Einlagerung, oft aber eine eigenthümliche Zusammensetzung und Streifung nach den Octaëderflächen erkennen. Verband man mit dem Mikroskop eine polarisirende Vorrichtung, so zeigten klare derartige Splitter überall gleichmäßig eine ganz regelmäßige zweimalige Auslöschung beim Drehen, vollständig wie ein zweiaxiger Krystall, obgleich ihre Gestalt sie deutlich als gespaltene Octaëdersegmente kennzeichnete. Andere Stückchen waren durch eine deutliche Gränze in

1) Dieselbe wurde mir gütigst von Hrn. G. Rose zur Verfügung gestellt.

zwei Theile geschieden, in welchen die Lage der optischen Hauptschnitte und auch die oberflächliche Streifung eine andere war. Diese Erscheinungen erinnern so auffallend an die im Alaun, von welchem Hr. Reusch (diese Ann. Bd. 132, S. 618) nachgewiesen hat, daß er in den Octaëdersectoren durch Spannungen, die jedenfalls bei dem Act der Krystallisation eingetreten sind, in sehr regelmässiger Weise doppeltbrechend ist, so daß es der Verfasser für wahrscheinlicher hält, daß dieselbe Ursache auch die eigenthümlichen Erscheinungen, welche der Sénarmontit darbietet, bedinge. Damit würde vor Allem auch die Beobachtung des Hrn Descloizeaux selbst über die Auslöschung in vier triangulären Sektoren, welche ganz analog der Erscheinung am Alaun ist (s. Reusch a. a. O.), übereinstimmen. Was die im Polarisationsmikroskop sichtbaren Farbenringe betrifft, so müßte diese dann in derselben Weise, wie in gepressten und gekühlten Gläsern, entstehen, womit ihr Ansehen nach den Beobachtungen, die der Verfasser angestellt hat, nicht im Widerspruch zu stehen scheint.

Der *Brechungssexponent* des Sénarmontit ist $= 2,073$ Roth, 2,087 Gelb nach Descloizeaux.

Das *spec. Gew.* $= 5,22 - 5,30$.

B) Rhombische antimonige Säure.

In dieser Form tritt dieselbe gewöhnlich auf beim Erhitzen von Antimon unter Luftzutritt, wo sich, wie bekannt, der Regulus beim Erkalten mit kleinen glänzenden Nadeln umkleidet. Derselben gehört ferner der Niederschlag an, der sich bei allmählichem Zusatz von kohlensaurem Natrium zu einer Lösung von Sb Cl_3 in Salzsäure bildet (Mitscherlich). Wie bei der arsenigen Säure, hat Hr. Debray (a. a. O.) auch für die antimonige nachgewiesen, daß sich die prismatische besonders in höherer Temperatur bildet, indem er fand, daß die aus sauren, wie aus alkalischen Lösungen oberhalb 100° erhaltene Säure stets die rhombische, wie fast immer auch die durch die Wärme allein dargestellte, ist.

Endlich ist die rhombische Form auch diejenige, in welcher gewöhnlich das Antimonoxyd in der Natur (als *Weißspießglanzerz*, *Antimonblüthe*, *Exitèle*) auftritt. Die Krystallform der Antimonblüthe hat bereits 1824 Mohs (Mineralogie II, 168) kennen gelehrt. Er führt als vorkommende Flächen auf: ein Prisma M von $136^{\circ} 58'$, ein nicht genau meßbares brachydiagonales Doma p , dem er den Endkantenwinkel $70^{\circ} 32'$ (den des regulären Octaëders) zuschreibt, die Abstumpfung der Combinationskanten beider durch ein Octaëder P , endlich das Brachypinakoid h . Das Octaëder P nimmt er zur Grundform ¹⁾ und giebt ihm das Axenverhältniß a (Verticale): $b : c = 10 : \sqrt{12,5} : \sqrt{7,77}$. Da er für dieses so wenig, als für das Doma, wirkliche Messungen angiebt, muß man die Form der Antimonblüthe als nur unvollständig bekannt ansehen. Die Angaben von Mohs sind in allen spätern Handbüchern der Mineralogie unverändert wiedergegeben, mit Ausnahme desjenigen von Hrn. Breithaupt, welcher die hypothetische Gröfse $109^{\circ} 28'$ dem Endkantenwinkel, nicht wie Mohs, dem Seitenkantenwinkel des Domas zuschreibt. Hr. Dana (i. d. letzten Aufl. seiner Mineralogie S. 184) giebt ebenfalls keine neuen Messungen, nimmt aber das von Mohs bestimmte Prisma M zum Grundprisma ∞P , dessen Doma p als $\check{P}\infty$; dadurch erhält er das Axenverhältniß $a : b : c = 0,3943 : 1 : 1,4141$ ($= 1 : 2,5365 : 3,5868$). Die von Mohs beobachteten Formen erhalten dann die Zeichen: $M = \infty P$, $h = \infty \check{P}\infty$, $p = \check{P}\infty$, $P(\text{Mohs}) = 2\check{P}2$. Außerdem führt Hr. Dana als beobachtete Flächen noch $\frac{1}{3}\check{P}\infty$ und $4\check{P}\infty$ auf, ohne über ihr Vorkommen oder etwaige Messungen derselben etwas mitzutheilen. Hr. Descloizeaux giebt (*Nouv. rech.* p. 58) für das Weißspießglanzerz den Prismenwinkel von Mohs, $136^{\circ} 58'$, und die Spaltbarkeit nach diesem Prisma und nach $\infty \check{P}\infty$ an, während Mohs die Absonderung nach der letztern Fläche nicht als Spaltbarkeit, sondern als eine Folge von Zusam-

1) In diesem Falle erhält das Prisma M das Zeichen $\infty \check{P}2$ und das Doma p d. Z. $\frac{1}{2}\check{P}\infty$.

mensetzung aus mehreren Individuen ansah, was indess nicht begründet zu seyn scheint. Hr. Descloizeaux beschreibt die braunen Krystalle von Bräunsdorf als keilförmige Octäeder, bestehend aus dem glattgerundeten Doma $\frac{1}{3}P\infty$ oder $\frac{1}{4}P\infty$; für die weissen, nach $\infty P\infty$ tafelförmigen Krystalle von Przibram und Sempsa (Provinz Constantine) giebt er an, das sie manchmal das Doma $\frac{4}{3}P\infty$ zeigen. Auch hier sind keine neuen Messungen mitgetheilt. Von den durch Hrn. Descloizeaux's Beschreibung so genau charakterisirten Krystallen von Bräunsdorf habe ich ein in dem hiesigen königl. Mineralien cabinet befindliches Exemplar gemessen. Das Prisma gab im Mittel $137^{\circ} 42'$, doch waren die Flächen gestreift und lieferten keine einfachen Bilder. Die brachydomatischen Flächen waren so stark gekrümmt und so matt, das eine Messung ganz unmöglich war. Indess liess sich erkennen, das zwei Domen vorhanden waren, von denen das eine nach schätzungsweiser Messung, mittelst des Eintretens des Lichtschimmers auf den Flächen, einen Endkantenwinkel von ungefähr 110° besass, das andere flacher war. Bei Annahme des Axenverhältnisses, dessen sich Hr. Dana und wahrscheinlich auch Hr. Descloizeaux bediente, würde dem ersteren also wohl das Zeichen $\frac{1}{2}P\infty$, letzterem vielleicht $\frac{1}{3}P\infty$ oder $\frac{1}{4}P\infty$ zukommen. Diese Krystalle entsprechen ferner vollkommen der Figur und Beschreibung, welche Hr. Breithaupt (Lehrb. d. Mineral. Bd. II, S. 185 und Fig. 194) von den Bräunsdorfer Krystallen giebt, der sie als Combination eines Prismas von $136^{\circ} 58'$ und eines Brachydoma von $109^{\circ} 28'$ Endkantenwinkel beschreibt. Man sieht hieraus, das unsere Kenntniss der Krystallform der Antimonblüthe keineswegs eine genaue und vollständige ist, und es daher sehr wünschenswerth wäre, mit möglichst guten Krystallen, wie sie dem Verfasser nicht zu Gebote standen, eine Revision derselben vorzunehmen¹⁾.

1) Hr. Pastenr hat zuerst die Bemerkung gemacht (*Ann. chim. phys.* t. XXII, p. 276), das in dimorphen Körpern fast immer solche Winkel vorkommen, welche gewissen der andern Form sehr nahe stehen.

Spec. Gewicht = 5,566 Mohs.

Die *optischen* Eigenschaften s. Descloizeaux, *Nouv. rech. s. l. propr. opt. etc.*, 58.

Vergleichung der Krystallformen der rhombischen arsenigen und antimonigen Säure.

Wie aus dem bereits Mitgetheilten hervorgeht, haben die beiden in Rede stehenden Substanzen, deren Isomorphie ihrer so völlig analogen Constitution halber keinem Zweifel unterliegen kann, nur eine einzige gemeinschaftliche Krystallgestalt, das Prisma von $137^{\circ} 42'$ ($136^{\circ} 58'$ Mohs) der Antimonblüthe und das von $138^{\circ} 48'$ der arsenigen Säure. Es ist also passend, dieses, nach welchem auch bei beiden die Spaltbarkeit geht, zum Grundprisma beider Krystallreihen zu nehmen. Zur primären Pyramide empfiehlt sich in der reichen Formenreihe, welche der letztgenannte der beiden Körper aufzuweisen hat, die von uns gewählte o durch ihr stetes Vorherrschen, durch die verhältnißmäßig größere Einfachheit der auf sie bezogenen Zeichen der andern Gestalten, durch ihre Mittelstellung zwischen den sehr flachen Pyramiden (α , β , γ) einerseits und den sehr steilen (n , z) andererseits, endlich dadurch, daß sie eine der zugehörigen zu jenem, als primäres zu betrachtenden Prisma ist. Dar- nach ist das Axenverhältniß der arsenigen Säure, wie bereits angegeben:

$$a : b : c = 0,3758 : 1 : 0,3500.$$

Beziehen wir nun die am Weißspießglanzerz beobachteten Flächen auf ein entsprechendes Axenverhältniß, so müssen die von Mohs angegebenen folgende Zeichen erhalten: $M = \infty P$, $p = 4 \check{P} \infty$, $P = 4 \bar{P} \frac{1}{2}$, $h = \infty \check{P} \infty$. Das von Hrn. Breithaupt als primäres angegebene Brachydoma von $109^{\circ} 28'$ Endkantenwinkel wird dann $2 \check{P} \infty$, die von Hrn. Dana als $\frac{1}{3} \check{P} \infty$ und $4 \check{P} \infty$ angeführten Domen wer-

Dies ist auch der Fall bei dem Antimonoxyd, wo der Winkel eines Doma dem Octaëderwinkel so nahe steht, daß Mohs ihn demselben gleich gesetzt hat.

den resp. $\frac{1}{3}\check{P}\infty$ und $16\check{P}\infty$, endlich das von Hrn. Des-
cloizeaux und von mir als ungefähr $\frac{1}{3}\check{P}\infty$ oder $\frac{1}{4}\check{P}\infty$
angegebene wird $\frac{1}{3}\check{P}\infty$ oder $\check{P}\infty$. Mit Zugrundelegung der
neuen Messung des Prisma zu $137^{\circ}42'$ und der von Mohs
herrührenden hypothetischen Annahme des Winkels $4\check{P}\infty$
: $4\check{P}\infty = 70''32'$, für welche noch kein Ersatz durch eine
erneute Messung geliefert worden ist, berechnet sich das
Grundparameterverhältniß der Antimonblüthe zu:

$$a : b : c = 0,3869 : 1 : 0,3710,$$

welches, zusammen mit dem damit zu vergleichenden der
rhombischen arsenigen Säure als ein vorläufiger Ausdruck
der Isomorphie der beiden Körper dienen kann, bis neue
Untersuchungen das zweite der beiden Verhältnisse genauer
festgestellt haben werden.

Berlin, Mai 1869.

**VI. Ueber Krystallform und Circularpolarisation
und über den Zusammenhang beider beim Quarz
und überjodsauren Natrium;
von Paul Groth.**

(Aus den Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Febr. 1869 vom Verf.
mitgetheilt.)

Es ist bekannt, daß man bisher unter den einaxigen circularpolarisirenden Krystallen am Quarz allein mit Sicherheit solche Krystallflächen kennt, welche den Sinn der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes vorher zu bestimmen erlauben. Es sind dies die *Trigonoëder* (trigonalen Pyramiden), welche bei rechtsdrehenden Krystallen die Kante des Hauptrhomboëders, wenn der Beobachter eine obere Fläche desselben vor sich hat, mit der zur rechten Seite liegenden Prismenfläche abstumpfen; ferner die *Trapezoëder*, von welchen zweierlei Arten unterschieden werden müssen, welche

Rhomb. arsenige Säure

Quarz u. überjods. Natr.

6.

7.

8.

9.

Kainit.

10.

11.

12.

P. Grotth Del.

A. Schütz Lith. Inst. Berlin.