

Das Vorstehende sind die Resultate einer ausführlicheren Abhandlung, die in dem Jahrgang 1871 der Württembergischen naturwissenschaftlichen Jahreshefte abgedruckt ist und auf die ich diejenigen, die sich näher dafür interessieren, hiermit verweise.

Tübingen, April 1871.

IX. *Zur Isomorphie im triklinen Krystallsysteme; von G. Tschermak.*

Jene Körper, welche man heute als isomorphe bezeichnet, haben, wie bekannt, die Eigenschaft Mischkrystalle zu bilden. Vom tesseralen System abgesehen, haben die miteinander isomorphen Körper nicht vollkommen gleiche, sondern nur annähernd gleiche Krystallform. Dennoch vereinigen sie sich zu Mischkrystallen, deren Form wiederum sehr ähnlich ist den Formen der einzelnen gemischten Substanzen, ohne aber einer der letzteren vollkommen zu gleichen. Die Form des Mischkrystalles hängt ab von dem Mischungsverhältniss, die Variation ist aber, wie P. Groth an überchlorsauren und übermangansauren Salzen gezeigt hat ¹⁾, nicht proportional jenem Verhältnisse.

Die bisherigen Erfahrungen erlauben noch nicht, zu bestimmen, wie groß die Differenz in der Form der sich mischenden Körper im äußersten Falle seyn kann, man weiß nur, daß Unterschiede bis zu mehreren Graden vorkommen. Dann aber erscheinen die Mischkrystalle gewöhnlich mit Unvollkommenheiten behaftet. Diese Erfahrung macht man z. B. bei manchen Salzen der Pikromeritreihe.

Die Salze



1) Diese Annalen Bd. 133 S. 193.

welche im monoklinen Systeme krystallisiren, haben die Elemente ¹⁾)

$$a : b : c = 0,7420 : 1 : 0,5003, \beta = 104^{\circ} 55'$$

$$0,7376 : 1 : 0,4891 \quad 107^{\circ} 6'$$

$$0,7701 : 1 : 0,4932 \quad 108^{\circ} 4'.$$

Sie vereinigen sich zu Mischkrystallen, obgleich in dem Winkel β sich Unterschiede bis zu 3° finden. Die Mischkrystalle sind aber häufig unvollkommen. Die Flächen erscheinen oft gebrochen, so dafs nur wenige eine Messung gestatten. Die entsprechenden isomorphen selensauren Salze zeigen nach den Messungen von Topsoe ²⁾) in dem Winkel β Unterschiede bis zu $3^{\circ} 18'$.

Während sich über die mögliche Gröfse des Formenunterschiedes isomorpher Substanzen nichts im Voraus bestimmen läfst, steht dagegen fest, dafs die sich mischenden Körper demselben Symmetriegesetze gehorchen, dafs sie demselben Krystallsysteme angehören müssen. So würden zwei, wenngleich chemisch ähnliche Verbindungen sich nicht vereinigen, wenn die eine in Würfeln, die andere in Rhomboëdern krystallisirt, wenn auch das letztere dem Würfel ungemein nahe stände.

Bei der Variation innerhalb desselben Krystallsystems kann der Fall eintreten, dafs innerhalb der Gränze der Variation eine Form liegt, welche einem anderen Systeme angehört. Es ist denkbar, dafs zwei isomorphe Körper vorkommen, deren einer ein Rhomboëder von 89° , der andere ein Rhomboëder von 91° Kantenwinkel zeigt. Das erstere Rhomboëder gehört zu den sogenannten spitzen, das zweite zu den sogenannten stumpfen Rhomboëdern. Werden sich diese beiden Körper auch zu Mischkrystallen vereinigen? Höchst wahrscheinlich, denn unsere Erfahrung spricht nicht im geringsten gegen die Möglichkeit. Man hat sich allerdings gewöhnt, zwischen spitzen und stumpfen

1) Nach Murmann, Rotter, Brooke. Sitzungsbericht der Wiener Akad. Bd. 34 S. 135.

2) *Krystallografisk kemiske Undersogelser over de selensure Salte.* Kjobenhavn 1870.

Rhomboëdern zu unterscheiden, indem man als Gränze das Rhomboëder von 90° annahm; aber in der Natur existirt diese Scheidewand nicht, die Reihe der möglichen Rhomboëder ist eine continuirliche und es giebt keinen Gegensatz zwischen stumpfen und spitzen Rhomboëdern. Der Krystallograph findet zwischen den beiden genannten Formen keinen anders gearteten Unterschied als zwischen denen des Calcites und des Siderites, welche isomorph sind. Wenn man in dem genannten Beispiel, parallel den Rhomboëderkanten, Krystallaxen gelegt denkt, so bilden dieselben bei dem einen Rhomboëder drei gleiche Winkel von je 89° , bei dem anderen von je 91° .

Das angeregte Beispiel will nur sagen, dafs, wofern in in einem Krystallsystem irgend ein Axenwinkel variabel ist, er auch durch die 90° hindurch variiren kann, folglich der eine von zwei isomorphen Körpern ganz wohl einen stumpfen Winkel dort zeigen kann, wo der andere einen spitzen hat, und dafs nur der Unterschied beider Winkel in Betracht kömmt.

Dieser Satz soll auf einen Fall im triklinen System vorbereiten. Zwei isomorphe Körper dieses Systems haben gar keinen Winkel gemeinsam, anders gesagt, sie sind in allen krystallographischen Elementen verschieden, sowohl die Axenverhältnisse als die Winkel der drei Krystallaxen sind bei dem einen Körper andere als bei dem zweiten. Man wird daher öfters auf grössere Winkelunterschiede gefafst seyn müssen, als in den anderen Systemen. Diefs zeigen auch Topsoe's Messungen an triklinen selensauren Salzen.

Die interessantesten Körper des triklinen Systems sind gegenwärtig die Plagioklase, die triklinen Feldspathe. Diese verhalten sich, wie ich vor sechs Jahren ausführlich zeigte, in chemischer Hinsicht wie Gemische zweier Substanzen. Die eine Substanz erscheint im Albit, die zweite im Anorthit nahezu rein. Alle triklinen Feldspathe haben Krystallformen, welche denen des Albites und des Anorthites ähnlich sind. Ich sprach daher die Ansicht aus, dafs der Albit

und Anorthit isomorph, die übrigen Plagioklas Gemische dieser beiden seyen.

Die Aehnlichkeit der Formen zeigte ich schon bei einer anderen Gelegenheit durch Vergleichung der Kantenwinkel ¹⁾. Dabei wurde auch hervorgehoben, dafs dort, wo der Albit den stumpferen Winkel $92^{\circ} 36'$ hat, der Anorthit den schärferen von $89^{\circ} 27'$ zeige.

Zur Vervollständigung mögen hier aber auch die Axenverhältnisse und Axenwinkel für den Albit, den Oligoklas vom Vesuv und den Anorthit nach den neuesten Messungen von vom Rath und von Kokscharow angeführt werden.

Albit	$a : b : c = 0,6366 : 1 : 0,5582$		
Oligoklas v. V.	$= 0,6322 : 1 : 0,5525$		
Anorthit	$= 0,6347 : 1 : 0,5501$		
Albit	$\alpha = 94^{\circ} 15'$	$\beta = 116^{\circ} 47'$	$\gamma = 87^{\circ} 52'$
Oligoklas	$93^{\circ} 4'$	$116^{\circ} 23'$	$90^{\circ} 4'$
Anorthit	$93^{\circ} 13'$	$115^{\circ} 55'$	$91^{\circ} 12'$

Vergleicht man zuerst die Elemente für Albit und Anorthit mit einander, so erkennt man geringere Verschiedenheiten in den Axenlängen, gröfsere Unterschiede in den Axenwinkeln und hier zeigt sich in α und β eine geringere Differenz, der Winkel γ hingegen, welcher bei der gewöhnlichen Aufstellung der Krystalle in einer schief gegen den Beobachter abfallenden Ebene liegt, differirt um $3^{\circ} 20'$, ein Unterschied, der auch bei anderen isomorphen Körpern vorkömmt, der Winkel variirt aber in der Weise, dafs während er beim Albit ein spitzer ist, er beim Anorthit ein stumpfer wird. Ist nun dieser letztere Umstand ein Grund dagegen, Albit und Anorthit für isomorph zu halten, ein Grund gegen die Annahme, dafs die beiden Körper Mischkrystalle liefern können? Keineswegs. Allerdings liegt zwischen den beiden Werthen von γ der Winkel von 90° , aber diefs hat im vorliegenden Falle nichts anderes zu bedeuten, als wenn der Winkel von 70° dazwischen läge. Die beiden übrigen Winkel constant genommen kann der

1) Sitzungsberichte der Wiener Akad. Bd. 60, S. 915, und diese Annalen Ergänzt. Bd. 5, S. 174.

Winkel γ unbeschränkt variiren, auch wenn er geradezu 90° würde, bleibt die Form triklin ¹⁾). Vielleicht könnte Jemand dadurch irre werden, daß er annimmt, durch die Variation der Form vom Albit zum Anorthit könne die monokline Form des Orthoklas entstehen, für welchen

$a : b : c = 0,6586 : 1 : 0,5559$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116^\circ 7'$, $\gamma = 90^\circ$ und demnach der frühere besprochene Fall eintreten, daß die supponirte Variation sich durch ein anderes Symmetrieverhältniß bewegt. Obgleich die Form des Orthoklas nicht zwischen den beiden anderen genannten liegt, so könnte man den Fall doch annehmen. Er würde aber, wie schon früher an einem Beispiele gezeigt wurde, gar keinen Einwurf gegen die Isomorphie von Albit und Anorthit begründen. Endlich könnte als Gegengrund hervorgehoben werden, daß bei einer bestimmten Aufstellung die gegen den Beobachter zulaufende Krystallaxe beim Albit sich nach rechts, beim Anorthit aber nach links neigt. Diefß wäre aber mit anderen Worten dasselbe, was früher bezüglich des Winkels γ gesagt wurde, daß er bei dem einen spitz, bei dem anderen stumpf sey. Das Gewicht würde hier nur in den Worten rechts und links liegen, die recht unvereinbar klingen. Dem ist aber abzuhelpen. Man wählt die Fläche M als Querfläche 100, P als Längsfläche 010, K als Endfläche 001, was ja erlaubt ist, stellt die neue c -Axe aufrecht, die durch M hervorbrechende Axe gegen den Beobachter. Jetzt lautet der Unterschied nicht mehr rechts und links, sondern die neue a -Axe variirt wie bei monoklinen Krystallen auf- und abwärts.

Die vorigen Andeutungen genügen wohl zu zeigen, daß nach den bisherigen Erfahrungen kein Grund dagegen spricht, Albit und Anorthit isomorph zu nehmen, also nichts gegen die Möglichkeit spricht, daß diese beiden Verbindungen Mischkrystalle bilden. Beweisen läßt sie sich durch künstliche Herstellung von Mischkrystallen allerdings noch nicht, so wenig wie beim Calcit und Siderit.

1) Dieser Fall kann nach vom Rath's Messungen bei einem Oligoklas eintreten. Er bedingt aber keineswegs ein besonderes Krystallsystem.

Ist diese Möglichkeit zugegeben, dann läßt sich auch nichts dagegen einwenden, wenn Körper, deren Formen denen des Albites und des Anorthites nahe stehen, und welche chemisch wie Mischungen dieser beiden zusammengesetzt sind, als isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit erklärt werden. Der Oligoklas vom Vesuv ist ein hierher gehöriges Beispiel. Die angeführten krystallographischen Elemente zeigen, daß er in vielen seiner Winkel zwischen dem Albit und Anorthit steht. Obgleich er nach vom Rath's Analyse nur 14,3 Proc. Anorthitsubstanz enthält, ist er doch in der Form dem Anorthit näher als dem Albit. Nach den Erfahrungen, welche wir P. Groth verdanken, befremdet diess nicht mehr und ist geeignet, eine bekannte Erscheinung am Albit zu deuten.

Dieses Mineral zeigt fast immer sehr gestörte Formen. Gute Krystalle gehören zu den größten Seltenheiten, so daß es G. vom Rath erst in der letzten Zeit gelang, zufriedenstellende Messungsergebnisse zu erhalten.

Da nun der Albit immer kleine Mengen von Kalkerde enthält, welche einer Anorthitbeimischung entsprechen, und da diese Beimengung nach dem Beispiele Oligoklas zu urtheilen, stark umgestaltend wirkt, so darf man die Störungen beim Albit durch jene Beimischungen veranlaßt annehmen. Ohne Zweifel werden weitere Beobachtungen in Bezug auf die Form und die physikalischen Eigenschaften der Zwischenglieder wichtige Beziehungen dieser zum Albit und Anorthit erkennen lassen. Die frühere Auseinandersetzung erklärt es, warum ich die Einwürfe, welche Hr. Prof. vom Rath gegen den Isomorphismus der Plagioklase früher und noch zuletzt erhoben hat, nicht für begründet halte. Er sagt nämlich bei Besprechung der Frage, ob der Oligoklas vom Vesuv als eine isomorphe Mischung des reinen Natron- und des reinen Kalkfeldspathes angesehen werden könne¹⁾: »Wenn überhaupt von einer Beziehung der fundamental verschiedenen Systeme des Albits und Anorthits die Rede seyn kann« ferner: »Ueberhaupt

1) Diese Annalen Bd. 138 S. 484.

ist nicht recht einzusehen, wie man sich eine Vermittelung der Formen des Albits und Anorthits denken solle. Zwischen die beiden widersinnig geneigten P -Flächen würde die monokline Stellung des P beim Orthoklas zu setzen seyn, und jedenfalls dieser letztere dem Albit in seiner Form näher verwandt erscheinen, als der Albit dem Oligoklas und Anorthit«. Ferner in der letzten Nummer seiner mineral. Mittheilungen ¹⁾: »Wie indefs auch die Frage, ob der Oligoklas eine selbstständige Feldspathspezies oder eine isomorphe Mischung von Albit und Anorthit sey, ausfallen möge, es wird dadurch die oben erwähnte Verschiedenheit zwischen den Formen der beiden letztgenannten Mineralien nicht berührt, — eine Verschiedenheit, welche man fundamental nennen kann, insofern sie sich auf den Gegensatz eines stumpfen oder spitzen Winkels des Axenkreuzes gründet. Wenn wir nämlich das aus den Flächen $TlPx$ abgeleitete Axensystem (mit c vertikal) so stellen, daß der spitze Winkel der Axen a und b zur Rechten liegt, so neigt beim Anorthit die Axe b zur Linken, beim Albit zur Rechten hinab«. An einer anderen Stelle findet er sogar das Beispiel vom rechten und linken Handschuh auf diesen Unterschied anwendbar. Das letztere ist freilich Sache des Geschmacks. Ich muß aber ausdrücklich bemerken, daß es sich im vorliegenden Falle gar nicht um den Unterschied der beiden Formen an sich handelt, sondern darum, ob sie so weit ähnlich sind, daß man annehmen darf, die beiden Körper seyen isomorph, können sich zu Mischkrystallen vereinigen. Den Unterschied habe ich niemals übersehen, sondern mehrfach constatirt. Hinsichtlich der Ausdrücke »fundamentale Verschiedenheit« und »widersinnig« im ersten Citate hatte ich Hrn. vom Rath anfänglich mißverstanden, indem ich meinte, er irre sich in Folge der hergebrachten verschiedenen Aufstellung der Albit- und der Anorthitform ¹⁾. Darauf erfolgte von Seite des Hrn. vom Rath

1) Diese Annalen Ergänzungsband V, S. 432.

2) Sitzungsbericht der Wiener Akademie Bd. 60, S. 915.

eine Entgegnung, deren Form mich jenes Mißverständniß bedauern läßt, sowie den ganzen Streit, welcher an der Sache, wie sie vor sechs Jahren stand, nichts geändert hat.

X. Ueber die Darstellung reiner Chromsäure; von Emil Zettnow.

Mancherlei Methoden sind zur Darstellung von Chromsäure vorgeschlagen worden; alle jedoch ergeben ein Präparat, welches nur schwierig völlig rein zu erhalten ist, besonders wenn es sich um die Darstellung etwas größerer Quantitäten handelt, und welches zu seiner Darstellung eine nicht im Verhältniß zur Ausbeute stehende, bedeutende Menge von Reagentien erheischt.

Kuhlmann ¹⁾ schlägt vor, chromsauren Baryt durch Schwefelsäure zu zersetzen, und es liefert diese Methode, wie ich durch mehrere Versuche fand, fast die theoretisch berechnete Ausbeute; die erhaltene wässrige Lösung der Chromsäure ist jedoch leicht entweder schwefelsäure- oder bei deren Abwesenheit barythaltig; das genaue Ausfällen des einen Stoffes durch den andern, das lange Auswaschen des Niederschlages, das Concentriren der verdünnten Lösungen machen diese Methode zu einer in der Praxis unangenehmeren und langwierigeren, als es auf den ersten Blick den Anschein hat.

Da das rothe chromsaure Kali in fast reinem Zustande und zu billigem Preise (jetzt 1000,0 = 14 Sgr.) im Handel sich vorfindet, so wurde zuerst von Fritzsche 1839 ²⁾, dann von Warrington 1842 ³⁾ und Traube 1847 ⁴⁾ die

1) Dingler, polyt. Journ. Bd. CL, S. 418.

2) Pharmaceut. Centralblatt f. 1839, S. 828.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, S. 266.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI, S. 165.