© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Die optischen Anomalien der Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron.

Von **Reinhard Brauns.**

Die Krystalle von chlor- und bromsaurem Natron sind regulär-tetartoëdrisch und zeigen deutlich Circularpolarisation. Ihre Substanzen sind isomorph und bilden leicht isomorphe Mischkrystalle. Das optische Verhalten der Krystalle ist oft gestört, anomal, und mit diesen optischen Anomalien wollen wir uns hier beschäftigen. Die gleichen Salze sind interessant durch ihre Fähigkeit, nicht nur regulär, sondern auch hexagonal-rhomboëdrisch und rhombisch zu krystallisiren. Mit der Untersuchung ihrer polymorphen Formen bin ich noch beschäftigt und hoffe darüber später Mittheilung machen zu können.

Die optischen Anomalien von chlorsaurem Natron hat Marbach i. J. 1855 zuerst genauer beschrieben, nachdem solche bereits 10 Jahre vorher von E. Mitscherlich entdeckt waren.[1]) H. Marbach beschreibt die Erscheinung mit folgenden Worten:[2]) „Bei manchen Krystallen zeigen sich in dem intensiv gefärbten Gesichtsfelde weisse Flecken, die bei einer der Krystallplatte gegebenen Drehung in ihrer eigenen Ebene abwechselnd verschwinden und wieder entstehen. Diese weissen Flecken nehmen in manchen Exemplaren eine bestimmte Form an. Legt man ein derartiges Exemplar so in das verdunkelte Gesichtsfeld des Polarisationsinstrumentes, dass je ein Paar der Würfelflächen einer der Polari-

[1]) Biot-Mitscherlich, Note de M. Biot sur deux produits chimiques obtenus par M. Mitscherlich. Comptes rendus 1846, II p. 902.

[2]) Poggend. Ann. Bd. 94. 1855, p. 419 u. Habilitationsschrift, Breslau 1855, p. 20.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

sations-Ebenen parallel wird und durch das dritte Paar von Würfelflächen das Licht geht, so zeigen sich vier weisse Flecken auf gefärbtem Grunde. Dieselben bilden ein in der Mitte nicht zusammenhängendes Kreuz und werden durch zwei Grade symmetrisch geschnitten, welche 45° gegen die dem Lichte parallelen Würfelflächen geneigt liegen. Dreht man den Analyseur, so wird der farbige Grund geändert; hat dieser die dunkelste, die violette Färbung angenommen, so sind jene Flecken am deutlichsten; dieselben werden ganz unbemerkbar, wenn bei weiterem Drehen das Gesichtsfeld wieder sehr hell wird. Sind die Flecken recht deutlich hervortretend geworden, so werden sie durch eine dem Krystall gegebene Drehung undeutlicher, sie verschwinden vollständig, wenn die den Lichtstrahlen parallelen Würfelflächen 45 Grad gegen die Polarisations-Ebenen geneigt sind. In diesem Falle verhält sich der Krystall ganz wie ein gewöhnlicher Krystall dieses Salzes. Ich habe einen Krystall, welcher die beschriebene Wirkung zeigte, zersägt, und fand die Stücke in derselben Weise als am ganzen Krystall wirkend.“ Die meisten von Marbach untersuchten Krystalle verhielten sich optisch vollständig normal.

Von späteren Forschern werden optische Anomalien von chlorsaurem Natron nur ganz kurz erwähnt. F. Klocke [1]) fand bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Hexaëdern mehrere Krystalle mit doppelbrechenden Stellen, doch in regelloser Umgrenzung und Vertheilung. Nach G. Wyrouboff [2]) zeigen die Krystalle niemals optische Anomalien, nur in solchen Krystallen, die sich bei einer sehr tiefen Temperatur gebildet haben, beobachtete er Spuren von Doppelbrechung. Die von J. W. Retgers [3]) untersuchten Würfel von chemisch reinem chlorsauren Natron zeigten keine Spur von optischen Anomalien, während solche in den regulären Mischkrystallen von chlorsaurem Natron und chlorsaurem Silber immer auftreten. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Mischkrystalle keine vollständige Dunkelheit, sondern schwach leuchtende Partien, welche durch Einschaltung eines Gypsblättchens von Roth I. Ordnung deutlicher farbig zum Vorschein kommen. Sie zeigen dann eine Feldertheilung in vier Quadranten, die abwechselnd verschieden (meistens gelb und blau) gefärbt sind, so dass das ganze ein briefkouvertähnliches Aussehen aufweist. Die

---

[1]) Neues Jahrb. f. Mineralogie etc. 1880, I. S. 81.

[2]) Bull. de la société française de Minéralogie t. XIII. p. 227, 1890.

[3]) Zeitschrift für phys. Chem., Bd. 5, p. 438, 1890.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

von F. Pockels[1]) zu seinen Untersuchungen benutzten grösseren Krystalle von chlorsaurem Natron zeigten alle optische Anomalien. Die Krystalle verhalten sich so, als ob sie durch verschieden starke Spannung parallel den Diagonalen der Auflagerungsfläche dauernde Doppelbrechung angenommen hätten, die sich der Circularpolarisation superponirte.

An Krystallen von reinem chlorsauren Natron habe ich niemals optische Anomalien beobachtet, dagegen habe ich Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron stark doppelbrechend gefunden und über ihr Verhalten seiner Zeit mitgetheilt, [2]) dass die Würfel optisch zweiaxig seien und senkrecht zu den Würfelflächen eine optische Axe austrete. Dies Verhalten stimmte mit dem, was andere reguläre Mischkrystalle, an denen Würfelflächen ausgebildet sind, zeigen, nicht überein und ich konnte mir keine Erklärung dafür geben. Seitdem habe ich den Gegenstand nicht aus den Augen gelassen und habe das oft recht verwickelte optische Verhalten der Mischkrystalle aufzuklären versucht; es zeigte sich hierbei, dass die Mischkrystalle eine Ausnahmestellung einzunehmen scheinen, wenn man an der Vorstellung festhält, dass durch die isomorphe Beimischung in den Ebenen der Krystallflächen nach deren geometrischen Symmetrie orientirte Spannungen erzeugt werden, und die Mischkrystalle sich so verhalten wie wenn einfachbrechende Krystalle in gewissen Richtungen wirkenden Druck- oder Zugkräften unterworfen werden. Erst die Untersuchungen von F. Pockels haben dazu geholfen, diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären, indem sie zeigen, dass sich die Krystalle von chlorsaurem Natron, derartigen Kräften, elektrischen Einwirkungen, gegenüber in ihrem optischen Verhalten so ändern, dass sie nun analoge Eigenschaften zeigen, wie wir sie an den Mischkrystallen beobachten. Nachdem wir das optische Verhalten der Mischkrystalle genauer kennen gelernt haben, werden wir hierauf zurückkommen.

Die zur Untersuchung benutzten Krystalle waren fast ausschliesslich Würfel, die zum grössten Theil auf einer ihrer Flächen

---

[1]) Über den Einfluss des electrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piëzoelektrischer Krystalle. Abhandl. d. Königl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen. Bd. 39., 1894. Auszug davon im Neuen Jahrb. für Mineralogie 1894, II. S. 241—255.

[2]) Die optischen Anomalien der Krystalle. (Preisschriften der Fürstlich-Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig. 1891 S. 332).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

($00\bar{1}$) liegend, zum Theil auch frei schwebend gewachsen waren. Wir wollen, wie üblich, die Stellung, in der Würfelkanten den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel gehen als Normalstellung, die, in der sie einen Winkel von 45° damit bilden, als Diagonalstellung bezeichnen.[1])

Schliffe parallel der Auflagerungsfläche ($00\bar{1}$). Ein Krystall, an dem nur soviel von der Auflagerungsfläche weggeschliffen war, dass an Stelle der Vertiefung eine ebene Fläche getreten war, zeigte das folgende Verhalten: In der Normalstellung im parallelen Licht lebhafte Interferenzfarben, die von der Mitte nach dem Rande hin fallen. Wir haben z. B. in einem Krystall in der Mitte Grün III. Ordnung, und darauf folgen nach den vier Randkanten hin Blau III., Roth, Gelb, Grün, Blau II. und Roth I. Ordnung; der Rand ist rings herum ziemlich gleichmässig hellgrau. Nach Einschaltung eines Gypsblättchens von Roth I. Ordnung steigen die Farben über die ganze Platte hin, auch über den Rand, in der einen Normalstellung und fallen in der nach Drehung um 90° erhaltenen andern Normalstellung. Im convergenten Licht sieht man an jeder der vier Würfelkanten den Austritt einer optischen Axe normal zu der oberen Würfelfläche, deren Barren je der anliegenden Randkante parallel geht (Fig. 1). Die Erscheinung ist jedoch nicht scharf, das Bild stellt sich etwa so dar, als sei über eine Platte, die den senkrechten Austritt einer optischen Axe zeigt, ein $^1/_4\,\lambda$ Glimmerblättchen eingeschaltet.

In der Diagonalstellung löscht die Mitte der Krystalle aus, bei dicken Krystallen wird nur ein kleiner, bei dünneren Krystallen ein grösserer Bezirk dunkel, der Rand bleibt hell, nur um wenig dunkler grau als vorher in der Normalstellung. Nach Einschaltung des Gypsblättchens tritt manchmal ein Unterschied in den Randtheilen auf, als ob die kleinere Elasticitätsaxe senkrecht zu den Randkanten gerichtet sei, jedoch ist die Erscheinung immer sehr schwach und oft unregelmässig, so dass nicht nur gegenüberliegende, sondern auch angrenzende Randtheile die gleiche Farbe annehmen. Im convergenten Licht tritt an jeder Kante eine optische Axe normal zur Würfelfläche aus, das Interferenz-

[1]) In den Figuren sind die Richtungen kleinerer und grösserer Elasticitäts axen durch kleinere und grössere Striche mit Punkten an ihren Enden, die Austrittsstelle einer optischen Axe durch einen Kreis mit Strich, der Austritt von zwei optischen Axen durch zwei Kreise angegeben, deren Verbindungslinie in die Ebene der optischen Axen fällt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

bild ist nun, im Gegensatz zu dem in der Normalstellung, äusserst scharf, die Barren sind senkrecht zu den Kanten gerichtet und jeder ist von mehreren farbigen Ringen umgeben. In der Mitte der Würfelfläche ist nichts besonderes zu bemerken, nur in manchen Platten vereinigen sich in der Diagonalstellung die vier Barren und bilden über der Mitte ein diagonal liegendes schwarzes Kreuz. Nach der Auflagerungsfläche dünner-geschliffene Krystalle zeigen die optischen Grenzen wohl schärfer, die übrigen Erscheinungen aber, entsprechend ihrer geringeren Dicke, schwächer.

Schliffe parallel seitlichen Würfelflächen von Krystallen, die auf einer Würfelfläche liegend gewachsen sind, zeigen in der Normalstellung (Fig. 2) ein lebhaft polarisirendes Mittelfeld, das auf drei Seiten von einem gelblich grauen Rand umgeben ist; an der Auflagerungsfläche $00\bar{1}$ fehlt dieser Rand, weil sich an der Auflagerungsfläche keine Substanz parallel zu dieser Fläche abscheidet. Die höchste Interferenzfarbe liegt im Mittelfeld, nahe an der Auflagerungsfläche und fällt von hier wieder nach dem Rande hin. Nach Einschaltung eines Gypsblättchens steigen die Farben in der einen Normalstellung und fallen in der andern. Legt man die Krystalle so, dass die Auflagerungsfläche auf den Beobachter zugeht, so geht die grössere Elasticitätsaxe in diesem Mittelfeld in zwei gegenüberliegenden Platten (etwa parallel 100 und $\bar{1}00$ von links nach rechts, in den beiden anderen damit abwechselnden von rechts nach links. Im convergenten Licht tritt in jedem der drei Randfelder eine optische Axe senkrecht zu der Würfelfläche aus und die Barre liegt der Würfelkante parallel.

In der Diagonalstellung löscht die Mitte aus, der Rand bleibt ziemlich unverändert, und zeigt im convergenten Licht dasselbe Verhalten wie in den Schnitten parallel der Auflagerungsfläche.

Krystalle, die freischwebend gewachsen sind, zeigen auf allen Würfelflächen ein gleiches Verhalten, ein von 4 Randfeldern umgebenes Mittelfeld und in jedem der Randfelder Austritt einer optischen Axe normal zu der betreffenden Fläche. Die Lage der optischen Elasticitätsaxen in den Ebenen der Würfelflächen ist so, wie vorher angegeben und wie Fig. 3 veranschaulicht. Denken wir uns den Würfe in Combination mit einem Tetraëder und zeichnen auf seinen Flächen die Lage der kleinsten und grössten Elasticitätsaxen ein, so liegen diese so, dass eine der beiden, etwa die kleinere Elasticitätsaxe

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

auf jeder Würfelfläche normal zu den Combinationskanten von Würfel und Tetraëder gerichtet ist, die andere aber, die grössere, der Diagonale parallel geht, welche die beiden nicht abgestumpften Würfelecken verbindet. Trägt man in ein Würfelnetz die Richtungen der Elasticitätsaxen ein, so ändern die gleichnamigen Elasticitätsaxen von Fläche zu Fläche ihre Richtung (Figur 3). Ein solcher Wechsel in der Lage von gleichnamigen Elasticitätsaxen von Würfel- zu Würfelfläche ist bisher an anomalen Krystallen nicht beobachtet und dürfte hier mit der Symmetrie der Mischkrystalle in Verbindung zu bringen sein.

Ein Schliff parallel einer Rhombendodekaëderfläche aus einem Krystall, der auf einer Würfelfläche liegend gewachsen war, und so geführt, dass die Schliffläche zur Auflagerungsfläche $00\bar{1}$ senkrecht ist, zerfällt im polarisirten Licht in drei unterschiedene in sich einheitliche Felder (Figur 4), von denen zwei an die Auflagerungsfläche $00\bar{1}$, das dritte an die gegenüberliegende Fläche 001 angrenzt. Das letztere löscht parallel zu der Kante mit 001 aus, die beiden andern befinden sich dann in ihrer Intensitätsstellung und löschen nach einer Drehung von 45°, also in der Diagonalstellung der Platte, aus. Die Prüfung mit einem Quarzkeil ergiebt, dass in dem an 001 anliegenden Felde die kleinste optische Elasticitätsaxe der Randkante mit 001 parallel geht, und dass in dem einen der beiden anderen Felder die Elasticitätsaxen normal zu den gleichnamigen in dem anderen Feld gerichtet sind; während bei Einführung des Quarzkeils die Farben in dem einen Feld fallen, steigen sie in dem andern.

Im convergenten Licht giebt das an die Fläche 001 angrenzende Feld das Interferenzbild optisch zweiaxiger Krystalle mit zur Plattenebene normalen Mittellinie. Die Ebene der optischen Axen geht der Kante mit 001 parallel und in die Ebene der optischen Axen fällt die kleinste optische Elasticitätsaxe. In diesem Schliff gehört demnach der Theil, der das Interferenzbild giebt, den Würfeltheilen an, die senkrecht zu ihren Flächen Axenaustritt zeigen, während die beiden anderen Theile die vom Schnitt getroffenen Mittelfelder zweier benachbarter Würfelflächen sind, in denen die gleichnamigen optischen Elasticitätsaxen normal zu einander sind.

Nach dem Verhalten der beschriebenen Platten können wir uns ein Bild von der optischen Structur der Krystalle machen:

Die regulären Mischkrystalle von chlor- und

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

bromsaurem Natron sind optisch zweiaxig. Auf jeder Würfelfläche eines ringsum ausgebildeten Krystalls treten normal zur Fläche vier optische Axen aus. Der innere optische Axenwinkel beträgt 90 Grad. Die eine Halbirungslinie (Mittellinie) eines optischen Axenwinkels ist immer senkrecht zu der Rhombendodekaederfläche, zu der die beiden optischen Axen symmetrisch geneigt sind und beide Halbirungslinien eines optischen Axenwinkels fallen in die Würfelfläche, die zu jenen beiden andern, auf denen diese optischen Axen austreten, senkrecht ist. In die Richtung der Diagonalen dieser Würfelfläche fallen demnach die Schwingungsrichtungen. Das Licht, das in den Krystallen der reinen Substanzen circularpolarisirt ist, ist in den doppelbrechenden und optisch zweiaxigen Mischkrystallen elliptisch polarisirt. [1])

Die Mischkrystalle bieten uns das erste Beispiel von elliptischer Polarisation an frei gewachsenen Krystallen, die diese Eigenschaft während ihres Wachsthums angenommen und nicht erst nachträglich durch von aussen wirkende Kräfte (wie Quarz durch mechanischen Druck) erhalten haben.

Werden die Krystalle langsam immer höher erwärmt, so nimmt die Doppelbrechung allmählich ab und verschwindet noch unterhalb der Schmelztemperatur vollständig und dauernd. Durch einseitigen Druck werden die optisch normalen Krystalle des chlorsauren Natron leicht doppelbrechend. Die Druckrichtung wird zur grössten optischen Elasticitätsaxe, einerlei, ob der Druck senkrecht zu Würfel- oder senkrecht zu Rhombendodekaëderflächen ausgeübt wird. Mit dem Aufhören des Drucks verschwindet auch die durch ihn erzeugte Doppelbrechung wieder.

Das optische Verhalten der Mischkrystalle zeigt nun grosse Uebereinstimmung mit dem Verhalten, das F. Pockels [2]) für solche würfelige Krystalle von chlorsaurem Natron vorausgesagt hat, in denen durch dielektrische Polarisation im elektrischen Felde Doppelbrechung erzeugt wird. Aus seinen theoretischen Betrach-

---

[1]) Zur Prüfung der Resultate, zu denen O. Weder (Neues Jahrb. für Mineralogie XI. Beil. Bd. S. 1.) durch theoretische Betrachtung über die Lichtbewegung in zweiaxigen activen Krystallen gekommen ist, dürften die Krystalle wegen ihres verwickelten Baues nicht recht geeignet sein.

[2]) Über den Einfluss des elektrischen Feldes auf das optische Verhalten piëzoelektrischer Krystalle. Preisschrift, Göttingen 1894 und Über die Ände-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

tungen geht hervor, dass wenn die Kraftlinien parallel zu einer Würfelnormale sind, ein solcher Krystall optisch zweiaxig wird, „in der Weise, dass die optischen Axen in die beiden zur Richtung der elektrischen Kraftlinien senkrechten Würfelnormalen fallen, also auch aufeinander senkrecht stehen. Wenn man zwei gegenüberliegende Flächen eines Würfels von Natriumchlorat oder -Bromat mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen versieht, würde man demnach, falls die dielektrische Polarisation nicht etwa durch Leitung verhindert wird, einen Krystall erhalten, welcher um zwei zu einander senkrechte Axen Circularpolarisation (in jeder andern Richtung elliptische Polarisation) besitzen und daher zur Prüfung der Voigt'schen Theorie für optisch zweiaxige, elliptisch polarisirende Medien geeignet sein würde.“ [1]) „Die Schwingungsrichtungen (eigentlich die grossen Axen der Schwingungsellipsen) müssen bei Beobachtung parallel den Kraftlinien in die zu letzteren senkrechten Dodekaëdernormalen (also die Diagonalen der betrachteten Würfelfläche) fallen, bei Beobachtung in irgend einer Richtung senkrecht zu den Kraftlinien aber parallel bezw. senkrecht zu diesen sein.“ [2])

So wie ein Krystall von chlorsaurem Natron sich in der Richtung der Würfelflächen verhält, welche der Einwirkung des elektrischen Momentes unterworfen sind, so verhalten sich unsere Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron auf allen den Würfelflächen, die zur Entwicklung gekommen sind. Es sind also hier während des Wachsens der Krystalle, dadurch, dass chemisch verschiedene Moleküle in den Bau eingetreten sind, Kräfte zur Geltung gekommen, die die gleichen Änderungen im optischen Verhalten herbeigeführt haben, als wie sie in einem optisch normalen Krystall im elektrischen Felde erzeugt werden können. Den Kraftlinien im Experiment entsprechen bei dem wachsenden Krystall die Normalen zu den Flächen, mit denen er sich umgiebt und parallel zu denen sich die Substanz abscheidet, hier die Normalen der Würfelflächen. Fehlt eine Würfelfläche, weil der Krystall auf ihr liegend gewachsen war und die darum nicht zur Ausbildung kommen konnte,

rungen des optischen Verhaltens und die elastischen Deformationen dielektrischer Krystalle im elektrischen Felde. Neues Jahrb. für Mineralogie. VII. Beil. Bd. S. 200—231.

[1]) Neues Jahr. f. Mineralogie, VII. Beil. Bd. S. 221.

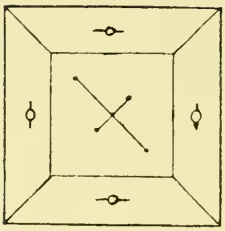
[2]) Preisschrift S. 34.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

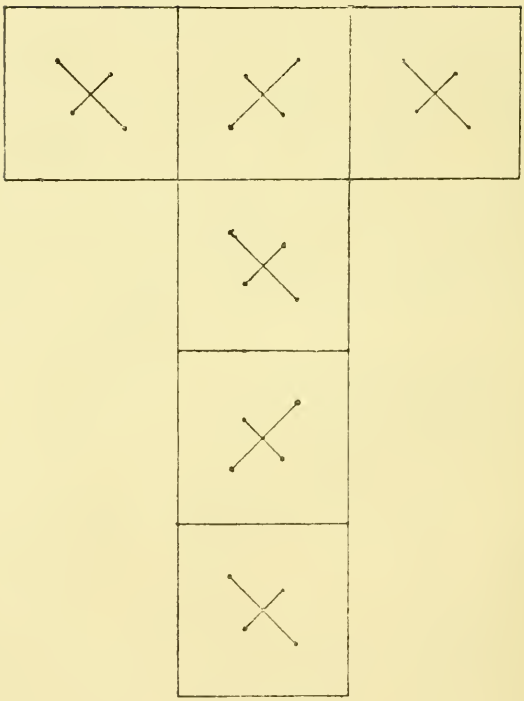
so fehlt auch an dieser Stelle die optische Wirkung, es fehlt namentlich an den angrenzenden Theilen der vier benachbarten Würfelflächen der Bezirk, in dem sonst eine optische Axe normal zu diesen Flächen austritt.

Mineralogisches Institut der Universität Giessen,
den 1. Mai 1897.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

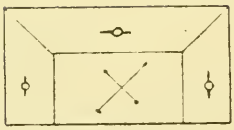


Figur 1.

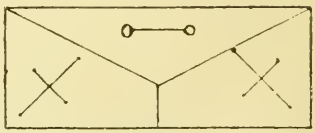


Figur 3.

001



$00\bar{1}$ Figur 2.



Figur 4.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde

Jahr/Year: 1897-1899

Band/Volume: 32

Autor(en)/Author(s): Brauns Reinhard Anton

Artikel/Article: Die optischen Anomalien der Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron. 1-10