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

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Die kristallographischen Eigenschaften einiger Brenzkatechinschwermetallsäuren und -salze.

Von **P. J. Beger** in Tübingen

Mit 5 Textfiguren und 1 Tabellenbeilage.

Es handelt sich im folgenden um neue Verbindungen, die von Prof. Weinland im Chemischen Institut der Universität Tübingen hergestellt worden sind. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Weinland auch an dieser Stelle zu danken für seine liebenswürdigen Bemühungen um Beschaffung des Materials in der Form, wie es für meine Zwecke am geeignetsten war.

I. Die Tribrenzkatechinarsensäure [1].

$[O : As(O . C_6H_4 . O)_3] H_3 + 4 H_2O$ (Weinland).

Kristallisiert aus heißer wässeriger Lösung der Komponenten [1].

Schmelzpunkt etwa bei 103°. Sinterung beginnt aber schon bei 60° [1].

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}958 : 1 : 0{,}988.$$

Farblose, glasglänzende Kriställchen von im Mittel 1 mm Durchmesser; dicktafelig nach {100} oder nahezu isometrisch. Im Licht sich bläulich schwärzend, an Luft außerordentlich leicht verwitternd, so daß im Sommer oder im geheizten Zimmer Messungen wegen der rasch Platz greifenden Trübung sehr erschwert werden.

Beobachtete Formen: {100} {010} {001} {110} {111}. Davon die ersten drei stets vorhanden und breit; {110} selten fehlend, schmal; {111} nur ausnahmsweise auftretend und dann als winzige, kaum meßbare Fläche (Fig. 1). Eine während des Sommers erhaltene Kristallisation bestand aus ½ cm großen, dicktafeligen, scheinbar tetragonalen oder kubischen Kristallen, deren einzige Begrenzungselemente die drei Pinakoide waren. Nur ein Exemplar, und auch dieses nur in einem Quadranten, ließ {110} erkennen.

[1] Weinland und Heinzler. Berichte d. d. chem. Ges. 52. p. 1316. 1919.

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

Gemessen:

a : b	= (100) : (010)	=	90°
*a : m	= (100) : (110)	=	43 45′
a : c	= (100) : (001)	=	90
*a : o	= (100) : (111)	=	53 48
b : c	= (010) : (001)	=	90
*b : m	= (010) : (110)	=	46 12
b : o	= (010) : (111)	=	54 37
*o : m	= (111) : (110)	=	35 3
o : c	= (111) : (001)	=	55 4

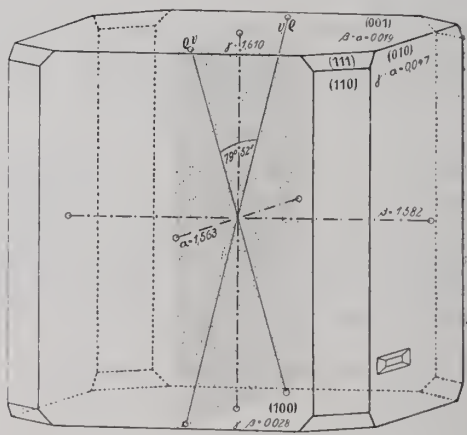

Fig. 1. Tribrenzkatechinarsensäure.

Spaltbarkeit vollkommen nach den drei Pinakoiden, ganz besonders nach {100}.

Ätzfiguren auf {010} sargdeckelförmig, disymmetrisch (vgl. Fig. 1 auf (010) unten).

Verteilung der optischen Vektoren:

c = c
b = b
a = a
} Alle Richtungen farblos und ohne wahrnehmbare Absorptionsunterschiede.

Brechungsexponenten für Natriumlicht:

$\gamma = 1{,}610$
$\beta = 1{,}582$
$\alpha = 1{,}563$

$\gamma - \beta = 0{,}028$
$\beta - \alpha = 0{,}019$

$\gamma - \alpha = 0{,}047.$

Achsenebene // (010).

I. positive Bisektrix = c.

Achsenwinkel, im Natriumlicht gemessen und berechnet nach der Formel $\sin V = \frac{n}{\beta} \sin H$

$2V = 79^0\,52'.$

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

Aus den Brechungsquotienten berechnet nach der Formel

$$\cos V = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \varphi_1}; \quad \text{wo } \cos \varphi = \frac{\beta}{\gamma}$$

$$\cos \varphi_1 = \frac{\alpha}{\gamma}.$$

$$2V = 80^0\,16'.$$

Dispersion stark $\varrho > r$.

II. Das Chromsalz der Tribrenzkatechinarsensäure.

$$[O : As(O.C_6H_4.O)_3]_3 \begin{matrix} Cr \\ H_6 \end{matrix} + 12\,H_2O \quad (\text{Weinland}).$$

Kubisch.

Wohl infolge Zersetzung oberflächlich matte, grauschwarze Kristalle. Auf frischen Bruchflächen glasglänzend und grünlichschwarz.

Beobachtete Formen Würfel und Oktaeder, und zwar lassen die kleinen Individuen bis zu etwa 800 μ Kantenlänge das Oktaeder auch bei stärkerer Vergrößerung kaum erkennen; mit zunehmender Größe der Kristalle gewinnt es an Ausdehnung; bei den größten Exemplaren von etwa 2 mm Kantenlänge ist es mit dem Würfel im Gleichgewichte. Zwillinge nach (111) häufig.

Spaltbarkeit nach {100} undeutlich.

Das Absorptionsvermögen ist beträchtlich. Dünne Splitter erscheinen im durchfallenden Lichte blaugrün durchsichtig, im auffallenden Lichte eisengrau bis schwarz, metallartig.

Der Brechungsquotient für weißes Licht und 20° ist sehr wenig höher als der des Zimtöls, also n = ca. 1,61.

III. Das Kobaltsalz der Tribrenzkatechinarsensäure [1].

$$[O : As(O.C_6H_4.O)_3]_2 \begin{matrix} Co \\ H_4 \end{matrix} + 8\,H_2O \quad (\text{Weinland}).$$

Dargestellt aus 4,9 g Brenzkatechinarsensäure, in 15—20 cm³ kaltem Wasser gelöst, und etwa 5 cm³ konzentrierter Lösung eines Kobaltsalzes (Chlorid, Nitrat).

Kubisch, dyakisdodekaedrisch.

Die Kristalle bilden ein feines Pulver von stumpf rötlichviolett Farbe, die am ehesten mit der eines hellen Flieders zu vergleichen wäre. Trotz der Kleinheit formenreiche Kombination von Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder, Pentagondodekaeder. Würfel und Oktaeder verhalten sich entsprechend wie beim Chromsalz, doch ist der Unterschied der Wachstumsgeschwindigkeiten beider Formen hier noch etwas größer, wie daraus hervorgeht, daß bei kleinen Kristallen von etwa 80 μ Kantenlänge der Würfel bei weitem überwiegt, bei großen von

[1] Weinland u. Heinzler, Ber. d. d. chem. Ges. 52. p. 1328 29. 1919.

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

ungefähr 180 μ hingegen stark zurücktritt. Das Rhombendodekaeder ist nur an größeren Individuen mit Sicherheit zu erkennen. Bei kleineren reduziert es sich auch bei Betrachtung mit starken Vergrößerungen auf eine dunkle Linie. Entsprechendes gilt in noch größerem Maße vom Pentagondodekaeder.

Spaltbarkeit nach dem Würfel ist in Analogie zu dem sogleich zu beschreibenden Nickelsalz zu erwarten, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Im durchfallenden Lichte sind die Kriställchen fast farblos bis schwach pfirsichblütfarben getönt.

Die Lichtbrechung für Tageslicht und 20° kommt der des Zimtöles nahe (1,602) und ist bedeutend größer als die von Anisöl (1,560), schätzungsweise $n \sim 1{,}595$.

IV. Das Nickelsalz der Tribrenzkatechinarsensäure[1].

$$[O:As(O.C_6H_4.O)_3]_2 \begin{matrix} Ni \\ H_4 \end{matrix} + 8H_2O \quad \text{(Weinland)}.$$

Darstellung wie beim Kobaltsalz.

Kubisch.

Der chemischen Konstitution zufolge sollte das Nickelsalz isomorph sein mit dem Kobaltsalze, also der dyakisdodekaedrischen Klasse angehören. Doch konnten zwar Würfel, Oktaeder und Rhombendodekaeder beobachtet werden, nicht aber mit Sicherheit das Pentagondodekaeder, wenn es auch in einzelnen Fällen scheinen wollte, als würde das Rhombendodekaeder von einer flacher liegenden Fläche abgestumpft. Vielleicht hängt dieses Fehlen damit zusammen, daß hier der Würfel die kleinste Wachstumsgeschwindigkeit hat, so daß die anderen Formen stark zurücktreten. Zwar erscheint das Oktaeder schon bei Kristallen von 30 μ Kantenlänge, doch finden sich anderseits noch welche von 70 μ ohne Oktaeder, und auch bei den im vorliegenden Präparat größten Exemplaren von 120 μ ist das Oktaeder schwächer ausgebildet als der Würfel.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Würfel wurde an mehreren größeren Kriställchen wahrgenommen.

Die Absorption ist wie beim Kobaltsalze gering, Farbe im durchfallenden Licht ein schwacher, apfelgrüner Ton, im auffallenden Lichte türkisblau.

Lichtbrechung im Tageslicht und bei 20° gleich der des Zimtöles, demnach $n = 1{,}602$.

Auffallenderweise fügt sich das Chromsalz trotz wesentlich anderer chemischer Zusammensetzung mit den beiden zuletzt beschriebenen zu einer Reihe zusammen, derart, daß in der Folge Cr-, Ni-, Co-Salz mit abnehmendem Brechungsexponenten die Ausdehnung des Oktaeders zunimmt.

[1] Weinland u. Heinzler, Ber. d. d. chem. Ges. 52. p. 1328/29. 1919.

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

V. Das Natriumsalz der Dibrenzkatechinnickelsäure.

$[Ni\,O.C_6H_4.O_2]\,Na_2 + 12\,H_2O$ (Weinland).

Die vorliegende Probe besteht aus grünlichschwarzen, matt glasglänzenden Kriställchen von durchschnittlich 1 mm Durchmesser, die sich bei der Betrachtung mit bloßem Auge als

monoklin prismatisch

erkennen lassen mit dem Prisma III. Art und der Basis als einzigen Formen. (Auch eine später erhaltene Kristallisation wies keinen größeren Reichtum auf.) Die Ausbildung ist tafelig nach (001), selten mehr isometrisch (Fig. 2).

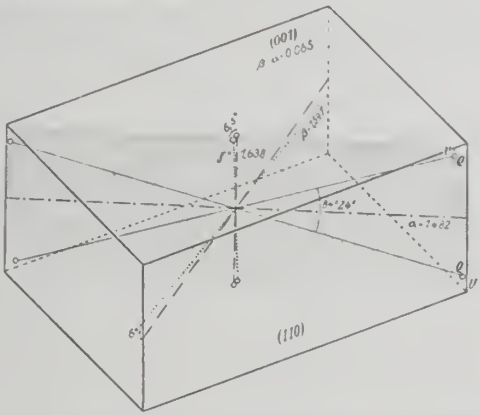

Fig. 2. Natriumsalz der Dibrenzkatechinnickelsäure.

Infolge Verrundung der Flächen von {110} war eine Messung vermittels des Reflexionsgoniometers unmöglich. Doch ließ sich das Achsenverhältnis a : b mit Hilfe des Mikroskopes hinlänglich genau festlegen (b : c bleibt in Ermangelung einer c schneidenden Fläche offen). Ein sehr deutlicher Zonenbau kam dabei zu Hilfe. Im Kerne nämlich tragen dünne Spaltblättchen nach (001) nur eben einen grünlichen Hauch. Nach außen nimmt die Tiefe der Färbung kontinuierlich zu, bis längs einer scharf absetzenden, vollkommen geraden Linie eine neue Zone beginnt. Es wurden an einzelnen Kristallen bis fünf Schalen mit derselben Farbverteilung beobachtet[1]. Die Grenzen dieser isomorphen Schichten eigneten

[1] Die Deutung der chemischen Inhomogenität, die diesem Zonenbau zugrunde liegt, bietet Schwierigkeiten. Doch glaube ich, nicht verfehlen zu dürfen, darauf hinzuweisen, daß sich bei Darstellung der Kalium- und Ammoniumsalze der Tribrenzkatechinarsensäure in Gegenwart von wesentlich mehr Brenzkatechin, als auf ein Molekül Arsensäure berechnet ist, Salze ausscheiden, die mehr als drei Moleküle Brenzkatechin enthalten. Allerdings scheint sich der Überschuß in der äußeren Sphäre anzulagern

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

sich im Gegensatz zu den durchweg etwas gerundeten Umrissen der rhombenförmigen Basisspaltblättchen vorzüglich zur Winkelmessung. Es ergab sich

$$(110) : (\bar{1}10) = 100^0$$
$$(110) : (1\bar{1}0) = 80^0$$

Daraus folgt

$$a : b = 1{,}19 : 1.$$

Nicht mit derselben Schärfe ließ sich — ebenfalls unter dem Mikroskope — der stumpfe Winkel β bestimmen, teils wegen der Schwierigkeit, die Basis senkrecht, bezw. die Symmetrieebene horizontal zu stellen, teils wegen der Verrundung des Prismas. Immerhin schwanken die Ergebnisse der Messung an 30 Kristallen nur zwischen $101\frac{1}{3}^0$ und 104^0. In der großen Mehrheit halten sie sich um 102^0 bis 103^0, so daß der Mittelwert

$$\beta = 102{,}5^0$$

als brauchbar bezeichnet werden kann.

An Spaltbarkeiten ist nach {001} eine höchst vollkommene vorhanden, entsprechend der des Glimmers, nur mit dem Unterschiede, daß die Spaltblättchen nicht elastisch sind. Infolge der Leichtigkeit, mit der die Trennung nach {001} geschieht, erhält man bei mechanischer Beanspruchung der Kriställchen nur Spaltblättchen nach dieser Fläche, obwohl sich unter dem Mikroskope auf (001) noch zwei weitere Spaltbarkeiten gewahren lassen, nämlich eine vollkommene // b und eine gute // a. Nach der Verschiebung der Spaltrisse beim Heben bezw. Senken des Tubus zu urteilen, dürfte die erste nach {100} gehen, die andere nach {010}. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich die Güte aller drei Spaltbarkeiten, ganz besonders der nach {001}, bei fortschreitender Verwitterung erhöht. Wie bei der Tribrenzkatechinarsensäure geht diese sehr rasch von statten, wobei die Kriställchen nach der Basis aufblättern und im Verlaufe weniger Stunden zerfallen, während sich bei den beiden andern Spaltbarkeiten, zumal der // a, nur Zahl und Länge der Risse erhöhen. Gleichzeitig tritt unter Verlust des Glanzes eine Schwärzung bis zum Opakwerden ein [1].

Die optische Untersuchung konnte infolge der Verhältnisse der Spaltbarkeit nur an Basisschnitten geschehen. Für die Erkennung der optischen Orientierung war daher in erster Linie die Ermittelung der Lage der optischen Achsenebene erforderlich. Sie ver-

Vgl. Weinland und Heinzler, Berichte d. d. chem. Ges. 52. Heft 7. p. 1318 [1919]; auch Weinland und Denzel, 47. 2244 [1914]: Weinland und Bärlocher, 52. 147 [1919].

[1] Das Aufblättern nach {001} im Zusammenhang mit dem Austritt von H_2O deutet darauf hin, daß die Bindung ⊥ zur Basis vornehmlich durch H_2O bewirkt wird, während in der Ebene der Basis die hauptsächlichsten übrigen Valenzen liegen.

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

läuft ∥ b. Eine sichere Entscheidung, ob die austretende Bisektrix I. oder II. Mittellinie sei, gestattet das mikroskopische Bild nicht. Wohl aber läßt sich bei Anwendung von monochromatischem Licht eine kleine Schiefe der Mittellinie zur Plattennormalen erkennen. Die Messung der Neigung konnte nur eine ungefähre sein, da sie mit Hilfe des Zeichenspiegels ausgeführt werden mußte. Sie geschah derart, daß in der 45^0-Stellung der sehr scharf erkennbare Mittelpunkt des Interferenzbildes auf dem Zeichenblatte vermerkt wurde, und ebenso nach Drehung des Objektes um 180^0. Die Entfernung beider Punkte entspricht dem doppelten scheinbaren Winkel zwischen Plattennormale und Mittellinie bezw. Achsenebene. Das Mittel aus einer Reihe von Messungen ergab für den einfachen Winkel eine Schiefe von ungefähr 9^0, und zwar in demselben Sinne, in dem c zur Basis geneigt ist. Zur Umrechnung dieses scheinbaren Winkels auf den wahren wurde die Formel für den Achsenwinkel verwendet unter Berücksichtigung des Umstandes, daß hier das Snellius'sche Gesetz keine strenge Gültigkeit hat. Da nämlich, wie weiter unten angegeben werden wird, die austretende Bisektrix II. Mittellinie und b Richtung der größten optischen Elastizität ist, wurde in der Formel statt β das Mittel $\frac{\alpha+\beta}{2}$ eingesetzt. Der wahre Winkel ϱ berechnet sich demnach aus dem in Luft gemessenen scheinbaren ϱ_1 nach der Formel

$$\sin \varrho = \frac{1}{\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)} \sin \varrho_1$$

zu 6^0. Da nun der stumpfe Winkel $\beta = 102{,}5^0$ ist, beträgt der Winkel zwischen c und der Normalen auf der Basis $12{,}5^0$; c : c demnach $12{,}5^0 - 6^0 = 6{,}5^0$.

Die Verteilung der optischen Vektoren ist also

c : c = $6{,}5^0$ im stumpfen Winkel β.
b = a
(a : b = 6^0 im stumpfen Winkel β).

Pleochroismus ist kaum wahrnehmbar. Immerhin erscheint b etwas dunkler grün als a, das in dünnsten Lamellen fast farblos ist, in dickeren dunkelgrasgrün mit einem Stich ins Bläuliche.

Absorption: a < b.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten ist insofern mißlich, als Spaltblättchen nach (001) nur eigentlich α zu messen gestatten, da β nicht in der Ebene der Basis liegt. Es mußte daher der Wert, der der kristallographischen Achse a zukommt, gemessen werden. Die Abweichung gegenüber β ist nach Maßgabe der Indikatrix nur gering, wie sich auch aus den weiter unten folgenden Berechnungen von 2 V und γ erkennen läßt. Der Brechungs-

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

quotient für die Richtung der kristallographischen Achse a soll daher der Kürze halber $= \beta$ gesetzt werden, wobei aber dann immer zu bedenken ist, daß eine kleine Ungenauigkeit darin liegt, die sich aber noch innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler hält.

Im Natriumlicht wurden gemessen:

$$\alpha = 1{,}482$$
$$\beta = 1{,}547.$$

Berechnet nach der Formel:

$$\gamma = \beta \frac{\sin V}{\cos \varrho} \; ; \quad \text{wo } \sin \varrho = \frac{\beta}{\alpha} \cos V.$$

ergibt sich

$$\gamma = 1{,}638.$$

Eine Differenz bei β um 1 in der 3. Stelle bedingt für γ einen Unterschied von ∓ 2 bis 3 in der 3. Stelle; z. B. wenn man

$\beta = 1{,}546$ setzt, erhält man $\gamma = 1{,}636$,
$\beta = 1{,}548$ „ „ „ $\gamma = 1{,}641$.

Die Doppelbrechung erreicht die hohen Werte des Brookits und Aragonits, welch letzterem sie in bezug auf $\gamma - \alpha$ genau entspricht. Es sind

$$\gamma - \alpha = 0{,}156,$$
$$\gamma - \beta = 0{,}091,$$
$$\beta - \alpha = 0{,}065.$$

Der Achsenwinkel auf {001} wurde unter Verwendung von Natriumlicht in Monobromnaphthalin gemessen zu $2H = 87^0 24'$. Als Brechungsexponent des Monobromnaphthalins wurde bestimmt: $n = 1{,}6585$. Nach der Formel

$$\sin V = \frac{n}{\beta} \sin H$$

berechnet sich daraus, wie oben $\beta = 1{,}547$ gesetzt,

$$2V = 95^0 36'.$$

Es tritt also auf der Basis die II. Mittellinie aus.

b ist I., negative Bisektrix; der zugehörige Winkel

$$2V_\alpha = 84^0 24'.$$

Da in der obigen Formel der Wert β verwendet wird, folgt aus dem Vorhergehenden, daß dadurch auch 2V ungenau wird. Während aber bei der Berechnung von γ ein verhältnismäßig großer Fehler entsteht, fällt er bei 2V nicht ins Gewicht; denn

$\beta = 1{,}546$ gesetzt, würde $2V = 84^0 20'$ ergeben,
$\beta = 1{,}548$ „ „ $2V = 84\ 30$ „

Die gekreuzte Dispersion ist gering; doch läßt sich deutlich erkennen

$$v > \varrho.$$

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

VI. Das Ammoniumsalz der Brenzkatechinmolybdänsäure[1].

$$\left[O_2Mo<\begin{matrix}O.C_6H_4.O\\OH\end{matrix}\right]NH_4+\tfrac{1}{2}H_2O \quad \text{(Weinland)}.$$

Darstellung: 1,2 g Ammoniummolybdat in 10 cm³ warmem Wasser gelöst; dazu 2,2 g Brenzkatechin in 5 cm³ Wasser. Ausscheidung bei Verdampfen über Schwefelsäure. Umkristallisierbar aus heißem Wasser, heißem Methylalkohol, Äthylalkohol[1].

Rhombisch bipyramidal.

a : b : c = 0,58906 : 1 : 0,91050
(berechnet aus (111) : ($\bar{1}\bar{1}1$) = 52° 38′ und (111) : ($\bar{1}11$) = 97° 38′).

a : b = 0,58905 : 1
(berechnet aus (110) : ($\bar{1}10$) = 61°).

Die vorliegenden, tief schwarzrot gefärbten Kristalle entstammen offenbar zwei verschiedenen Kristallisationen: Die eine lieferte schlanke Säulen (Fig. 3) mit den Formen {110} {010} {111} nebst zahlreichen, teils sehr breiten vizinalen Flächen in den Zonen [110 : 111] und [$\bar{1}10$: $\bar{1}11$]. {010} ist nur schwach ausgebildet, und zwar nimmt meist eine der Pinakoidflächen auf Kosten zweier Prismenflächen breiteren Raum ein, so daß ein pseudotrigonaler Durchschnitt entsteht. Aus der andern Kristallisation stammen Kristalle, deren Habitus mehr oder minder tafelig nach (010) ist, während die Prismen durch treppenförmige Wiederholung von Vizinal- und auch Pyramidenflächen stark verrundet sind, etwa nach Art des Korunds. An einigen Individuen ergab die Messung völliges Fehlen von {110}. Überdies treten bei dieser Kristallisation als weitere Formen hinzu {001}, gewöhnlich am einen Ende bedeutend stärker entwickelt als am andern, sowie schmale, ver-

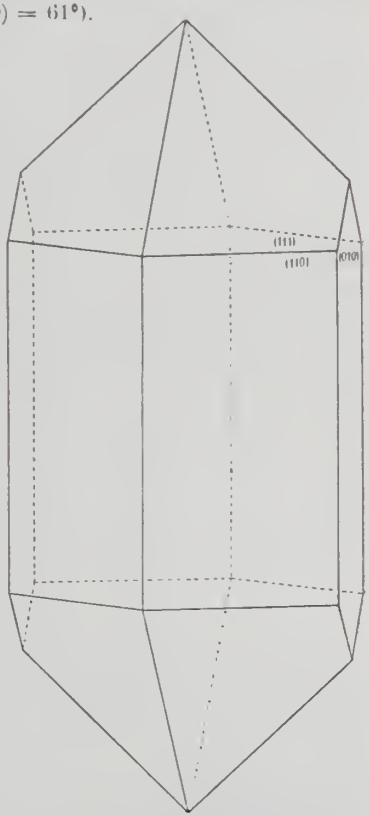

Fig. 3. Ammoniumsalz der Brenzkatechinmolybdänsäure, prismatischer Habitus.

[1] Weinland und Gaisser. Zeitschr. anorg. Chemie. 108. p. 238. 1919. — Gaisser, Über Molybdänsäure-Brenzkatechin-Verbindungen. Tübinger Diss. 1919. p. 15 u. 22.

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

rundete Flächen in der Zone der Achse a, die nur Schimmermessung gestatteten, der zufolge sie der Hauptsache nach die Lage der Form {011} haben. Nur einige wenige Exemplare ließen durch deutliche Kanten einzelne vizinale Flächen erkennen, denen nach dem Ergebnis der Schimmermessung die Indizes (0.17.20), (0.11.10), (041), (061) zukommen würden (Fig. 4).

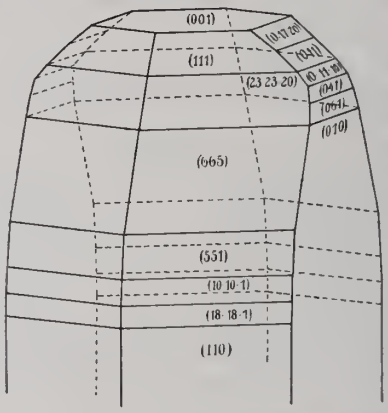

Fig. 4. Ammoniumsalz der Brenzkatechinmolybdänsäure, tafelig nach {010}; Kopf mit einigen Vizinalflächen.

Gemessen wurden:

*m : m	= (110) : (1$\bar{1}$0)	=	61°
*m : m_1	= (110) : ($\bar{1}$10)	=	119
b : m	= (010) : (110)	=	59 30′
b : q_1	= (010) : (0.17.20)	=	52 30
b : q_2	= (010) : (0.11.10)	=	45 45
b : q_3	= (010) : (041)	=	15
c : q	= (001) : (011)	=	42 10
c : q_4	= (001) : (061)	=	80 7
c : o	= (001) : (111)	=	60 50
o : o_2	= (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	=	121 40
*o : o	= (111) : (1$\bar{1}$1)	=	52 38
*o : o_1	= (111) : ($\bar{1}$11)	=	97 38

Der Reichtum an Vizinalflächen in den Zonen [110] und [1$\bar{1}$0] ist ersichtlich aus der folgenden Tabelle der Messungsresultate. Aus der geringen Zahl größerer Kristalle gaben nur zwei derartige Reflexe, daß die Winkelwerte für die Vizinalflächen als hinlänglich sicher erachtet werden dürfen. Leider sind beim Kristall 1 die unterhalb der Pyramiden gelegenen Flächen des 2. und 3. Quadranten nicht ausgebildet. Überdies sind beide Kristalle abgebrochen, so daß {110} bei der Messung nicht mehr erreicht wurde. Eine

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

qualitative Prüfung des an Kristall II anschließenden Bruchstückes lehrte, daß auf der einen Fläche noch zwei Bündel von sehr zahlreichen, aber ziemlich lichtschwachen Reflexen, sowie ein zusammenhängendes verwaschenes Reflexband erscheinen, aus dem sich nur ein Reflex deutlich heraushebt. Auf der Gegenfläche liegt ein einziges, lang ausgezogenes Band. Offenbar scharen sich um (110) die Vizinalen noch dichter als in der Nähe von (111).

Wo breitere Flächenteile einen deutlichen Knick erkennen lassen, ist dies in der Tabelle durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Die Schnittkante zwischen den mehr der Pyramide und den mehr dem Prisma benachbarten Vizinalen ist jedoch durch eine ausgezogene Linie hervorgehoben. Häufig auftretende Flächen sind in der Rubrik „Mittel" durch Sterne gekennzeichnet.

Bemerkenswert an der Tabelle erscheint folgendes: Vollkommen durchlaufend ist keine Vizinale, nicht einmal an einem Kristalle, sondern immer fehlt die betreffende in dem einen oder dem andern Quadranten. Hingegen treten einige fast allgemein auf, besonders die mit den Flächennormalen $c : x_8 = 64^0 6'$ und $c : x_{32} = 87^0 42'$. Während letztere verhältnismäßig einfache Indizes hat (14.14.1), gilt dies nicht von der ersteren (23.23.20). Ähnlich ist es bei anderen häufigen Flächen, z. B. $c : x_{24} = 87^0 7'$ mit (11.11.1) im Gegensatz zu $c : x_6 = 63^0 56'$ mit (57.57.50) oder zu $c : x_1 = 60^0 54'$ mit mehrstelligen Indizes. Nicht unerwähnt mag bleiben, daß Flächen, die sich gerade sehr einfachen Indizes nähern — (665)(551)(10.10.1) — nur in einzelnen Quadranten vorkommen. Daraus scheint hervorzugehen, daß die Häufigkeit der Vizinalflächen nicht abhängig ist von der Einfachheit der Indizes.

Des weitern ist es auffällig, daß sich in den einzelnen Zonen die Flächen um gewisse Knotenpunkte häufen, und zwar pflegen im vorliegenden Falle gleiche Flächen in den beiden Quadranten in Erscheinung zu treten, die im spitzen Winkel aneinander grenzen, z. B. bei Kristall II x_1, x_8 usw. auf der positiven Seite der Achse b, x_{22} usw. auf der negativen Seite.

Die Indizes, die für die meisten Flächen von x_1 bis x_{13} infolge deren geringer Lagedifferenz gegenüber (111) so groß gewählt werden müßten, daß ein Mißverhältnis zur Genauigkeit der Messung entstünde, vereinfachen sich mit zunehmender Steilstellung, obwohl die Winkeldifferenzen zwischen (10.10.1) und (13.13.1) im ganzen geringer werden, indem sie oft bis auf 2' sinken. Es läßt sich eine Reihe von (10.10.1) (11.11.1) ... bis (23.23.1) herausheben, in der nur gegen das Ende einige Flächen fehlen, nämlich (17.17.1), (20.20.1) und (21.21.1). Natürlich müssen, genau wie bei zu wenig unterschiedlichen Schnitten auf der c-Achse durch sehr flache Flächen gegenüber (111), mit zunehmender Annäherung an (110) die Indizes wieder komplizierter werden, da dann die Schnitte auf c zu groß werden, indem sie sich dem Werte ∞ nähern.

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

So wenig, wie die Indizes bestimmte Gesetzmäßigkeiten zu erkennen gestatten, kann man aus den Winkelverhältnissen irgend welche Beziehungen herauslesen. Eine gleiche Differenz, wie sie Hintze beim Cölestin für charakteristisch hält, tritt nur zwischen x_{31} bis x_{37} auf mit dem Wert 6′ bis 6′30″, wobei zu bedenken ist, daß die Differenz 13′ zwischen x_{35} und x_{36} sich aufteilen würde, wenn (17.17.1) vorhanden wäre mit dem zugehörigen Winkel 88°7′. Unter dieser Voraussetzung hätten von 39 beobachteten Vizinalen nur 7 nahezu gleiche Winkeldifferenz in ununterbrochener Folge.

Die Ausbildung der Vizinalen entspricht der üblichen Weise. Sie sind teils recht schmal, teils von erheblicher Breite (bis 2,5 mm), und zwar pflegen sie gegen die Grenze von Pyramide und Prisma an Ausdehnung abzunehmen. Es liegt darin die Tendenz zur Verrundung (vgl. Fig. 4). Sie schneiden sich meist in scharfer, bereits makroskopisch sehr wohl wahrnehmbarer Kante. Vor dem Goniometer erkennt man, daß sie entweder größere, einheitliche, glatte Flächen bilden (Vizinale I. Ordnung [1]), oder aber durch wiederholten Wechsel zweier Flächen treppenartig gebrochen sind (Vizinale II. Ordnung [1]). In einem Quadranten des Kristalls I vertritt die Vizinale zu (111) die Hauptfläche.

Prismen- und Pyramidenflächen sind selten glatt, sondern meist horizontal gestreift, einerseits durch Kombinationsriefung. Anderseits sind noch bedeutsamer für die Herausbildung der Streifung auf dem Prisma kleine, im reflektierten Lichte aufblitzende Erhebungen von dolchartiger Form. Zwei der divergierenden, scharfen Kanten liegen in (110), die dritte steigt über die Fläche gegen den stumpfen Prismenwinkel an, so daß in dieser Richtung ein gleichschenkliges, fast gleichseitiges Dreieck den Abschluß bildet, das auf (110) etwa senkrecht steht, während die Spitze jedes Hügelchens gegen {010} gerichtet ist. Die Gebilde sind meist dicht gedrängt und überlagern sich häufig. Bisweilen, besonders gegen die Spitze zu, sind Krümmungen zu beobachten, die offenkundig einer Gesetzmäßigkeit entbehren (im Gegensatz zu ähnlichen Erscheinungen, die Grandinger [1] am Topas fand). Dadurch verliert die Gestalt die ihr sonst eigene Symmetrie nach der horizontalen Spiegelebene des Kristalls. Nicht hervorgehoben zu werden braucht, daß auf $(1\bar{1}0)$ die Lage spiegelbildlich ist zu der auf (110), womit den Symmetrieforderungen der rhombischen Holoedrie Genüge getan ist.

Die Frage, ob die Ursache dieser Bildungen in Wachstums- oder Auflösungserscheinungen zu suchen sei, ist schwer zu beantworten, da die geringe Menge der vorhandenen Substanz eine systematische Verfolgung der Angelegenheit nicht gestattet. Wenn

[1] Grandinger, Der Topas von Amerika bei Penig im sächsischen Granulitgebirge. Leipziger Dissertation. 1919.

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

man sich aber vergegenwärtigt, daß einerseits die spiegelglatten Flächen der gemessenen Kristalle diese Erscheinung nicht zeigen, anderseits diejenigen Kristalle, denen sie eigen ist, auch auf {010} matt sind und unter dem Mikroskope auf dem Pinakoide die charakteristische Körnelung gewahren lassen, wie sie bei Ätzungen oft hervorgeht, so möchte man meinen, daß die in Rede stehenden Erhebungen als Ätzhügel anzusprechen seien.

Sehr flache, vierflächige Ätzgrübchen treten auf {010} auf, und zwar haben sie rhombenförmigen Umriß. Die kürzere, in der Richtung der a-Achse liegende Diagonale verhält sich zur längeren wie 2 : 3. Wie ersichtlich, ist die Form in Übereinstimmung mit den Symmetrieanforderungen disymmetrisch (Fig. 5).

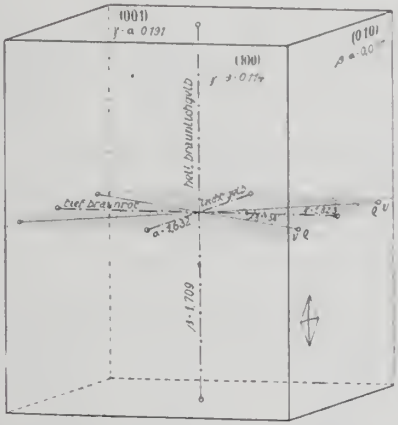

Fig. 5. Optische Verhältnisse des Ammoniumsalzes der Brenzkatechinmolybdänsäure. Auf (010) ein Ätzgrübchen.

Spaltbarkeit überaus vollkommen nach {010}, vollkommen nach {001}. Doch ist die erste derartig ausgezeichnet, daß im Pulver fast nur Blättchen nach {010} vorhanden sind.

Glanz sehr unterschiedlich, je nach Beschaffenheit der Flächen. Im allgemeinen starker Glasglanz, sofern die Flächen glatt sind. Kombinationsriefung bedingt eine Verminderung. Noch milder wird er auf {110} bei Hinzutreten von Ätzhügeln, geht aber nie völlig verloren, während {010} schon bei schwacher Ätzung matt wird. Auf den Spaltflächen, besonders (010), äußerst lebhafter Diamantglanz.

Optische Orientierung und Pleochroismus (Fig. 5):

c = b = hell bräunlichgelb.
b = c = tief braunrot.
a = α = sehr licht strohgelb, mit einem Stich ins Grünliche.

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

Die Absorptionsunterschiede sind sehr beträchtlich. Sie kommen in der Stärke ungefähr denen des Turmalins gleich, und zwar ist die Verteilung

$$\mathfrak{a} < \mathfrak{b} \leqq \mathfrak{c},$$

so daß also $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ unter sich geringen Unterschied haben im Verhältnis zu dem großen gegenüber $\mathfrak{c}$.

Von den Brechungsexponenten ließen sich vermittels des Klein'schen Refraktometers nur α und β bestimmen, da die zu γ gehörige Schattengrenze bei dem hier vorhandenen Instrumente sowohl im Na- als auch im Li-Lichte in der Nähe von 90° — also bei Parallelstellung des Fernrohres mit der Oberfläche der Glashalbkugel — immer mehr verblaßt und schließlich ganz verschwindet. Es ist demnach zu erwarten, daß γ höher ist als der Brechungsindex der Halbkugel, der 1,7469 beträgt.

Gemessen wurde für

	Natriumlicht	Lithiumlicht
α	1,632	1,631
β	1,709	1,708

Die Berechnung von γ nach der Formel

$$\gamma = \beta \frac{\sin V}{\cos \varrho}; \text{ wo } \sin \varrho = \frac{\beta}{\alpha} \cos V,$$

ergibt für Natriumlicht

$$\gamma = 1{,}823.$$

Dieser Wert befindet sich in Übereinstimmung mit der oben dargelegten Beobachtung sowie mit einer Prüfung unter dem Mikroskope, der zufolge γ höher ist als der Brechungsquotient von Methylenjodid (1,744).

Wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, erreicht die Doppelbrechung sehr hohe Beträge. $\gamma - \alpha$ entspricht etwa der Doppelbrechung des Brennerits (0,189).

$$\begin{array}{lll} \alpha = 1{,}632 & & \\ \beta = 1{,}709 & \beta - \alpha = 0{,}077 & \gamma - \alpha = 0{,}191 \\ \gamma = 1{,}823 & \gamma - \beta = 0{,}114 & \end{array}$$

Die Achsenebene liegt // (001), und zwar ist die I. positive Bisektrix = b.

Der Achsenwinkel wurde für Natriumlicht gemessen in Monobromnaphthalin, dessen Brechungsindex ermittelt wurde als n = 1,6585. Es ergab sich

$$2H = 84^\circ 40'.$$

Daraus berechnet sich nach der Formel

$$\sin V = \frac{n}{\beta} \sin H$$

$$2V = 81^\circ 38'.$$

Die Dispersion ist gering: $v > \varrho$.

Tübingen, Institut f. Mineralogie u. Petrographie, 31. I. 1920.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1920

Band/Volume: 1920

Autor(en)/Author(s): Beger P. J.

Artikel/Article: Die kristallographischen Eigenschaften einiger Brenzkatechinschwermetallsäuren und -salze. 129-142