

Ueber die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisirender Salze.

Von

R. Brauns,

Assistent am mineralogischen Institut der Universität Marburg.

F. KLOCKE hat die am Alaun, Bleinitrat und andern Salzen des regulären Systems auftretende Doppelbrechung eingehend beschrieben*. Die „optisch anomalen Erscheinungen“ der untersuchten Substanzen führte der genannte Forscher auf einen Spannungszustand der betreffenden Krystalle zurück, betrachtete aber die Frage nach dem Zustandekommen der Spannung noch als eine offene. Die fortgesetzten Bemühungen, diejenigen Umstände kennen zu lernen, unter welchen optisch isotrope einerseits und doppelbrechende Krystalle derselben Substanz andererseits zur Ausbildung gelangen, haben zu dem Ergebniss geführt, dass chemisch reine Krystalle vollkommen optisch isotrop sind, und die anomale Doppelbrechung nur bei solchen vorkommt, denen ein isomorphes Salz beigemischt ist. Die bis jetzt angestellten Versuche habe ich in Nachstehendem mitgetheilt und im Anschluss daran dargestellt, dass das optisch anomale Verhalten der Mischkrystalle auf eine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenartigen, in denselben nebeneinander liegenden Moleküle zurückzuführen ist.

* Dieses Jahrbuch 1880. I. p. 53 ff.: „Über Doppelbrechung regulärer Krystalle“. Ibid. 1880. I. p. 158; 1881. I. p. 204; 1881. II. p. 249.

I.

Zur Untersuchung gelangten: Kali-Thonerde-Alaun, Ammoniak-Thonerde-Alaun, Kali-Chrom-Alaun, Kali-Eisen-Alaun; salpetersaures Blei und salpetersaures Baryum.

Die 1—6 mm grossen Krystalle wurden durch Abkühlung einer angesäuerten, für Zimmertemperatur wenig übersättigten Lösung dargestellt. Ueber tausend Krystalle aus etwa hundert angesetzten Lösungen gelangten zur Prüfung. Für die optische Untersuchung standen mir die Polarisationsapparate und Mikroskope des hiesigen mineralogischen Instituts zur Verfügung.

Alaun.

Alle Krystalle von reinem Kali-Thonerde-Alaun waren isotrop; ebenso alle Krystalle von reinem Ammoniak-Thonerde-Alaun. Krystalle dagegen, welche aus Lösungen entstanden waren, die beide Substanzen gemischt enthielten, zeigten sich in ihrem optischen Verhalten gestört, sie waren doppelbrechend. Die dargestellten Lösungen enthielten auf je 100 Gewichtstheile Ammoniak-Alaun 1, 5, 10 oder 100 Gewichtstheile Kali-Alaun.

Die Krystalle der erst genannten Lösung waren noch isotrop; die der zweiten zeigten schwache, nur mit Hülfe eines in den Polarisationsapparat eingeschalteten empfindlichen Gypsblättchens wahrnehmbare Spuren von Doppelbrechung. Die Krystalle der dritten Lösung liessen schon ohne Gypsblättchen deutliche Doppelbrechung erkennen, indem sie, bei merklich gleicher Dicke als die andern Krystalle, das durch die gekreuzten Nikols dunkle Gesichtsfeld mit dem Graublau der ersten Ordnung aufhellten. Die Krystalle aus der gleiche Gewichtstheile Ammoniak- und Kali-Alaun enthaltenden Lösung waren am stärksten doppelbrechend; sie zeigten im polarisirten Licht das Hellblaugrau bis Weiss der ersten Ordnung. Bemerkenswerth ist, dass diese Krystalle von unregelmässig verlaufenden Sprüngen durchsetzt waren, und bei dem Herausnehmen aus der Lösung in mehrere Stücke zerfielen. Auf diese Erscheinung hat bereits KLOCKE* am Ammoniak-Eisen Alaun hingewiesen, und sie als eine Folge des Spannungszustandes solcher Krystalle gedeutet.

* l. c. p. 74.

Von jeder optisch aktiven Krystallisation wurde eine Probe analysirt und stets Kalium nachgewiesen.

In ähnlichen Verhältnissen, wie oben angegeben, wurden Lösungen aus folgenden Alaunarten hergestellt: Kali-Alaun + Chrom-Alaun, Chrom-Alaun + Kali-Eisen-Alaun, Eisen-Alaun + Ammoniak-Alaun. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Krystallisationen zeigten gleichfalls die oben beschriebene Erscheinung: zunehmende Stärke der Doppelbrechung bei steigendem Gehalt des beigemischten isomorphen Salzes.

Die Lösungen der chemisch reinen Salze ergaben dagegen in allen Fällen inaktive Krystalle*.

Bleinitrat.

Eine Lösung von chemisch reinem Bleinitrat lieferte vollkommen isotrope Krystalle. Wurde dagegen eine Lösung von isotropem Baryumnitrat zugesetzt, so zeigten sich die aus dieser Mischung entstandenen Krystalle doppeltbrechend. Bei der Analyse derselben ergab sich ein Gehalt an Baryum.

Schon eine geringe Beimischung des isomorphen Salzes bewirkte bei Bleinitrat, im Gegensatz zu den Alaunen, starke Doppelbrechung. Stieg der Gehalt der Krystalle an Baryum, so wurden sie so stark doppeltbrechend, dass sie unter dem Polarisationsapparat bei einer Dicke von weniger als 1 mm zonenweis wechselnde Farben höherer Ordnung und überhaupt alle jene Erscheinungen zeigten, welche KLOCKE l. c. p. 76—81 beschrieben hat.

Die Flächen dieser stark doppeltbrechenden Krystalle waren durchgängig weniger gut gebildet, wie die der isotropen.

Auch kleine, selbst mikroskopisch kleine Krystalle, welche durch Verdunstung eines Tropfens der gemischten Lösung auf einem Objektträger entstanden waren, erwiesen sich doppeltbrechend; sie erschienen im Hellblaugrau bis Gelb der ersten

* Eine Ausnahme schienen anfänglich die Krystalle des von einer renommirten chemischen Fabrik als „purissimum“ bezogenen Kali-Eisen-Alauns zu machen, welche doppeltbrechend und bei zunehmender Grösse von Sprüngen durchsetzt waren. Die chemische Analyse ergab aber, dass sie Thonerde und Ammon enthielten.

Ordnung und zeigten auf's deutlichste die charakteristischen wandernden dunklen Banden, wie sie vom Alaun her bekannt sind*. Sie liefen entweder von der Mitte nach den Ecken zu, oder sie durchzogen unregelmässig den ganzen Krystall. Sie waren selten gerade, meistens gewunden und geknickt; bei der Drehung des Objektisches bewegten sich beide Arten von Banden, jedoch war die Bewegung der radialen gering, gegen die der andern. Letztere wanderten, sich krümmend und biegend, über die ganze Krystallplatte hin, welche in allen Lagen hell blieb und keine normale, einheitliche Auslöschung besass.

Krystalle dagegen, welche aus einer reinen Lösung von Bleinitrat auf dieselbe Weise entstanden waren, erwiesen sich, auch bei Anwendung der empfindlichsten Hilfsmittel zur Erkennung der Doppelbrechung, als isotrop.

Baryumnitrat.

Chemisch reines Baryumnitrat lieferte vollkommen isotrope Krystalle. In einer Krystallisation, die bei der Prüfung mit dem Gypsblättchen eben noch Spuren von Doppelbrechung wahrnehmen liess, konnte ein geringer Bleigehalt nachgewiesen werden: in die Lösung eingeleiteter Schwefelwasserstoff bewirkte eine lichte Bräunung derselben. Wurde der Lösung von Baryumnitrat isotropes Bleinitrat zugesetzt, so bildeten sich Krystalle, die schon ohne Einschaltung des Gypsblättchens unter dem Polarisationsapparat über und über farbig wurden. Die Erscheinungen, welche sie zeigten, waren dieselben, wie bei dem salpetersauren Blei. Die qualitative Analyse dieser Krystalle ergab einen starken Gehalt an Blei.

Auch hier genügte eine verhältnissmässig geringe Beimengung von Bleinitrat, um Krystalle zu erhalten, die stärkere Doppelbrechung zeigten, als die am stärksten aktiven gemischten Alaune.

II.

Wenn nun, wie die bisherigen Versuche zeigen, das Auftreten der Doppelbrechung in diesen Krystallen von dem Vorhandensein einer isomorphen Beimischung abhängt, so muss man

* KLOCKE l. c. p. 57 u. dies. Jahrb. 1881. II. p. 253.

aus einer gemischten Lösung wieder isotrope Krystalle erhalten, wenn das zugesetzte isomorphe Salz entfernt wird. Um dies zu prüfen, wurde aus einer Bleinitrat enthaltenden Lösung von Baryumnitrat, die stark aktive Krystalle lieferte, das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der filtrirten Lösung wurden isotrope Krystalle erhalten.

Wurde dann zu der letzteren Lösung auf's neue Bleinitrat zugesetzt, so entstanden wieder stark doppeltbrechende Krystalle.

III.

Da die bisherigen Untersuchungen ein so präcises Resultat ergeben hatten, so lag die Vermuthung nahe, dass die Salze, deren optische Anomalien KLOCKE früher beschrieben hat, nicht chemisch rein waren, sondern, dass ihre Doppelbrechung gleichfalls durch isomorphe Beimischung bewirkt wurde. Ich wendete mich daher mit der Bitte um Überlassung einiger Originalkrystalle an Herrn Professor KLOCKE, welcher dieselbe bereitwilligst erfüllte. Die erhaltenen Platten von Ammoniak-Thonerde-Alaun und Bleinitrat, welche die l. c. beschriebenen optischen Erscheinungen zeigten, ergaben bei der sorgfältigst ausgeführten Analyse, dass keiner dieser Krystalle chemisch rein war, sondern stets eine nachweisbare Menge von isomorpher Substanz beigemischt enthält. Den Ammoniak-Alaun fand ich mit Kalium, und das Bleinitrat mit Baryum verunreinigt.

Die Gegenwart des Kalis ergab sich aus folgenden Versuchen: In der Lösung des durch Glühen von Ammoniak befreiten Alauns entstand durch Platinchlorid der charakteristische gelbe Niederschlag; die nicht leuchtende Flamme des BUNSEN'schen Brenners wurde durch eine Probe des Krystalls violett gefärbt, und in dem Spektral-Apparat war die rothe Kaliumlinie deutlich zu beobachten.

Aus der Lösung eines Bleinitratkrystalls wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt; in dem Filtrat entstand mit Ammoniumkarbonat ein weisser Niederschlag, schwefelsaures Ammonium bewirkte sofort eine milchige Trübung; die BUNSEN'sche Flamme wurde durch eine Probe gelbgrün gefärbt und im Spektrum derselben zeigten sich deutlich die Baryumlinien.

IV.

Nach den beschriebenen Untersuchungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Auftreten der Doppelbrechung in den untersuchten Krystallen mit dem Vorhandensein einer isomorphen Beimischung in ursächlichem Zusammenhang steht. Nur die Mischkrystalle sind doppeltbrechend, ihre Componenten isotrop. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird man zu der Annahme geführt, dass die in einem Mischkrystall nebeneinanderliegenden Moleküle der verschiedenen Substanzen* sich gegenseitig beeinflussen; denn wäre dies nicht der Fall, so könnte aus der Mischung zweier isotroper Substanzen wieder nur ein isotroper Körper hervorgehen.

Die Art der gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen Moleküle denke ich mir so, dass das regelmässige Punktsystem, welches die Schwerpunkte der unter sich gleichartigen Moleküle eines chemisch reinen Krystalls bilden, an denjenigen Stellen eine Störung erleidet, an welchen Moleküle der fremden isomorphen Substanz demselben in Vertretung der ersteren eingefügt sind. Da die Gleichgewichtslage der Moleküle, welche dieselben in dem Krystall besitzen, in letzter Linie von ihrer chemischen Natur abhängt, so werden die Distanzen der Molekül-Schwerpunkte bei chemisch verschiedenen Substanzen im Allgemeinen verschieden sein, d. h. die Stärke der Anziehung der Körpermoleküle auf einander wechselt mit der Substanz. Wegen dieser Verschiedenheit können aber die ungleichartigen Moleküle in einem Misch-

* Bezüglich der Molekularstruktur eines isomorphen Mischkrystalls theile ich die Anschauung derjenigen Autoren, welche nicht eine „Mischung innerhalb des Krystallmoleküls“ und eine Zusammensetzung des Mischkrystalls aus gleichartigen Molekülen annehmen, sondern denselben als aus den Molekülen der beiden isomorphen Substanzen aufgebaut betrachten. Sehr anschaulich beschreibt PFAFF („Über das optische Verhalten der Feldspäthe und die TSCHERMAK'sche Theorie“. Sitzungsber. d. physikalisch-medizin. Societät zu Erlangen. December 1878) den Vorgang des Absatzes eines Krystalls aus einer mehrere isomorphe Verbindungen enthaltenden Lösung, welcher zu der letztgenannten Vorstellung führt, und neuerdings spricht sich TSCHERMAK („Zur Theorie der Zwillingskrystalle.“ Mineralog. und petrogr. Mittheilungen 2. p. 518. Sein Lehrbuch der Mineralogie p. 253) mit aller Entschiedenheit für dieselbe aus.

krystall während des Auskrystallisirens ihre normale Gleichgewichtslage nicht annehmen; das fremde Molekül B wird vielmehr auf die benachbarten Moleküle A grössere oder geringere Anziehungskraft ausüben, und deshalb in seiner Umgebung eine etwas veränderte Entfernung der Moleküle hervorrufen. Hierdurch müssen aber an einer solchen Stelle anomaler Struktur (einer in Spannungszustand befindlichen Stelle) die optischen Erscheinungen beeinflusst, speciell in unserem Falle die Isotropie in Doppelbrechung übergeführt werden, da bekanntlich der Äther an der Compression oder Dilatation eines Körpers Theil nimmt, wie die bekannten Versuche an gepresstem Glase zeigen. Dass aber die gestörte Gleichgewichtslage der Moleküle, der Spannungszustand der Mischkrystalle, so bedeutend werden kann, dass die Mischkrystalle freiwillig zerspringen, ist oben mitgetheilt worden, während die Erscheinung an den reinen oder wenig verunreinigten Krystallen niemals beobachtet wurde.

Die Möglichkeit, sogar Wahrscheinlichkeit gegenseitiger Beeinflussung in einem Mischkrystall nebeneinanderliegender chemisch differenter Moleküle ist bereits von MALLARD* zugegeben worden; nichts destoweniger liegt allen seinen zur Erklärung der Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle und der optischen Anomalien geführten Rechnungen die Annahme zu Grunde, dass jene Beeinflussung nicht stattfindet, sondern dass die verschiedenen Moleküle sich stets ohne Änderung ihrer optischen Eigenschaften in Mischkrystallen aneinander lagern**. Dass diese Annahme, auf welcher optische Untersuchungsmethoden von grosser praktischer Bedeutung beruhen, aber nicht in allen Fällen erlaubt ist, wird durch die hier mitgetheilten Beobachtungen bewiesen.

* E. MALLARD: „Sur les propriétés optiques des mélanges cristallins de substances isomorphes etc.“ Annales des Mines, livraison de Mars—Avril 1881; Separat: Paris 1881, DUNOD p. 56: „Il est hautement vraisemblable, en effet, que lorsque des molécules de natures diverses sont mises en contact, il doit se manifester certaines altérations mutuelles dans les propriétés physiques de chacune d'elles.“ Auch: Bull. de la Soc. Min. de France. 1881. IV. 3 p. 78.

** Bull. 1878. I. 4. p. 62. 1880. III. p. 11. — Annales de Mines. 1881. Livraison de Mars—Avril; Separat: p. 22. 56.

V.

Es kann nach den wenigen bis jetzt von mir untersuchten Mischungen noch nicht meine Aufgabe sein, mit Anwendung der hier skizzirten Anschauung alle die mannigfaltigen Erscheinungen erklären zu wollen, welche die optisch anomalen Krystalle zeigen; ich will nur diejenigen herausgreifen, welche bisher schwierig zu erklären waren, nach den oben mitgetheilten Versuchen aber leicht verständlich sind.

Das gleichzeitige Vorkommen von isotropen und doppeltbrechenden, unter scheinbar gleichen Verhältnissen entstandenen Krystallen derselben Substanz erklärt sich jetzt ohne Schwierigkeit: optisch differente Körper erweisen sich auch als chemisch different.

Ebenso ungezwungen wird einer der wenigen positiven Einwände widerlegt, die von MALLARD* gegen die Spannungstheorie erhoben worden sind: dass es nämlich die unwahrscheinlichste Hypothese sei, anzunehmen, es könne bei Übereinanderlagerung gleichartiger Moleküle Spannung entstehen; die Moleküle der doppeltbrechenden Mischkrystalle sind verschieden.

Das Zunehmen der Intensität der Doppelbrechung von der Mitte nach dem Rande zu, eine Erscheinung, die von KLOCKE** am Alaun und Bleinitrat beobachtet worden ist***, wird gleichfalls erklärlich durch die schichtenweis wechselnde chemische Zusammensetzung, die ein Mischkrystall besitzen muss, dessen Componenten einigermassen verschiedene Löslichkeit haben.

Da aus einer gemischten Lösung zuerst vorzugsweise das schwerer lösliche Salz sich abscheidet, so wird bei langsamer Bildung eines Krystalls in diesem Falle der Kern fast ausschliesslich die schwerer lösliche Substanz enthalten, während sich an

* Bull. de la Soc. Min. de France 1880. III. 1 p. 17.

** Dies. Jahrb. 1880. I. p. 78. Ibid. 1880. I. p. 159.

*** Dieselbe Erscheinung zeigt nach KLEIN der Granat (Dies. Jahrb. 1883. I. p. 87—163) und nach BEN SAUDE der Analcim (Dies. Jahrb. 1882. I. p. 53). Es liegt nunmehr nahe, für den Granat wenigstens einen ähnlichen Aufbau von chemisch und demgemäss optisch differenten Schichten anzunehmen, wie für die Alaune und die Nitate des Bleis und Baryums. Auch der Analcim enthält eine Beimischung, die man als isomorphe auffassen kann, indem ein Theil des Natrons durch Kalk oder Kali ersetzt wird.

dem Aufbau jeder neuen Schicht eine grössere Anzahl von Molekülen der leichter löslichen Substanz theilhaftig. Mit der zunehmenden Beimischung steigt aber, wie die oben mitgetheilten Versuche bereits erkennen lassen, auch die Intensität der anomalen Doppelbrechung.

Wenn man mit dem Polarisationsmikroskop die Bildung von Mischkrystallen verfolgt, so kann man sich leicht von der optisch verschiedenen Wirkung der sich nach und nach absetzenden Schichten überzeugen. Sehr geeignet zu diesem Versuch ist eine Mischung von Baryumnitrat und wenig Bleinitrat, wegen der bedeutenden Differenz ihrer Löslichkeit* und der starken Doppelbrechung der Mischkrystalle. Die bei Verdunstung eines Tropfens der gemischten Lösung auf dem Objektträger zuerst entstehenden Kryställchen erweisen sich isotrop, lassen bei weiterem Wachsen aber bald aktive Ränder erkennen, die um so stärker aktiv werden, je grösser der Krystall wird. Liegt der beobachtete Krystall an dem Rande des Tropfens und wird nur zur Hälfte benetzt, so bleibt der zuerst gebildete Kern desselben isotrop, während der in die Lösung hineinragende Theil sich mit aktiven Fortwachsungen überzieht. Die Kryställchen, welche während des späteren Verlaufs der Verdunstung sich neu bilden, also zu einer Zeit, in welcher die Lösung beide Substanzen gleichzeitig abscheidet, sind meistens schon von Anfang an aktiv.

Den in manchen grösseren Krystallen beobachteten Wechsel von isotropen und doppeltbrechenden Stellen kann man sich dadurch veranlasst denken, dass durch mechanische Störungen während des Wachsthums ein ungleichmässiges Auskrystallisiren der Substanzen veranlasst wurde.

Mit diesen wenigen Bemerkungen muss ich mich für jetzt begnügen.

Weiteren Untersuchungen, die im hiesigen mineralogischen Institut bereits im Gange sind, bleibt es vorbehalten, zu prüfen, ob eine gegenseitige Beeinflussung der ungleichartigen Moleküle allgemein auch in den isomorphen Mischkrystallen anderer Systeme anzunehmen ist und ob isomorphe Beimischung überhaupt

* Baryumnitrat bedarf nach RAMMELSBURG 12 Theile Wasser zur Lösung, Bleinitrat nur 6 Theile.

oder nur für specielle Fälle als Ursache der optischen Anomalien zu betrachten ist. Jedenfalls ist es sehr auffallend, dass viele optisch anomale Mineralien keine chemisch reinen Verbindungen sind, sondern eine isomorphe Beimischung enthalten.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor KLOCKE, auf dessen Veranlassung hin die vorliegende Untersuchung angestellt wurde, für die allseitige Unterstützung bei derselben, sowie für die gütige Überlassung von Präparaten und Mittheilung zahlreicher eigener Beobachtungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1883

Band/Volume: [1883_2](#)

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

Artikel/Article: [Ueber die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisirender Salze 102-111](#)