Ueber die Krystallform einiger Lithiumsalze.

Von

H. Traube in Berlin.

Mit Tafel I.

1. Wasserfreies Kaliumlithiumsulfat KLiSO4.

Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats wurde zuerst von C. F. Rammelsberg ¹ krystallographisch untersucht und als hexagonal-holoëdrisch beschrieben; zu dem gleichen Resultat gelangte G. Wyrouboff ². Dagegen glaubte G. Wulff ³ an diesem Salze das Auftreten von Circularpolarisation und die Zugehörigkeit zur trapezoëdrischen Tetartoëdrie nachweisen zu können. In diesem Falle müsste das Kaliumlithiumsulfat das gleiche pyroëlektrische Verhalten wie Quarz zeigen. Die von mir darauf hin untersuchten Krystalle boten jedoch Erscheinungen dar, welche mit der trapezoëdrischen Tetartoëdrie nicht vereinbar sind.

Diese Krystalle zeigten theils prismatischen, theils pyramidalen Habitus. Beide Typen liessen stets (0001), (1010) und (1011) erkennen. An den Krystallen des pyramidalen Typus war die eine Basisfläche meist bedeutend grösser als die andere. Die langprismatischen, bis 1 cm grossen, fast wasserhellen Krystalle verdanke ich Herrn G. Bodländer, welcher sie aus einer Mutterlauge erhalten hatte, die durch

¹ C. F. RAMMELSBERG: POGG. Ann. 128, 311, 1866.

 ² G. WYROUBOFF: Bull. soc. min. de France. 3, 198, 1880. 5, 36, 1882.
Bull. soc. franç, de min. 13, 215, 1890.

³ G. Wulff: Zeitschr. f. Kryst. etc. 17, 595, 1890.

Auflösen von Kaliumsulfat und Lithiumsulfat im Molecularverhältniss 1:1 dargestellt war. Das angewandte Lithiumsulfat enthielt hierbei etwas freie Schwefelsäure. Die pyramidalen, vollkommen wasserhellen, bis 0.4 cm grossen Krystalle stellte ich wie G. Wulff aus einer mittelst Lithiumcarbonat gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat dar. Hiernach scheinen sich aus einer sauren Lösung prismatische, aus einer neutralen pyramidale Krystalle abzuscheiden. Es wurde gemessen:

berechnet auf a: c = 1:1,665 62° 40'

prismatische pyramidale Krystalle 0001: 1011 62° 39′ 62° 41′

Angegeben finden wir:

RAMMELSBERG SCHABUS ¹ WYROUBOFF WULFF 0001: 1011 62° 22′ 62° 45′ 62° 48′ 62° 39′

Der Charakter der Doppelbrechung ergab sich in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen als negativ. Das specifische Gewicht sowohl der pyramidalen, als der prismatischen Krystalle, bestimmt mit der Westphal'schen Waage in Methylenjodid, betrug 2.393 bei 20° C.

Um die elektrische Erregung der Krystalle hervorzurufen genügte es, dieselben auf einem Objectträger 10 Minuten lang einer Temperatur von 60—80°C. auszusetzen; sie konnten dann sofort bestäubt werden. Hierbei zeigten die Krystalle an beiden Enden eine elektrische Erregung von demselben (positiven) Vorzeichen.

An den prismatischen Krystallen (Fig. 1) waren die Ränder der Basisflächen und die schmalen Pyramidenflächen mit einem dicken Wulst von Schwefel bedeckt, welcher gegen die Mitte der Basisflächen hin meist ziemlich scharf hexagonal begrenzt war. Dagegen war die Mitte der Basis mit einem dünneren Mennigebelag versehen. Zwischen Mennige und Schwefel fand sich keine neutrale Zone (Fig. 3). Meist nahm die Mennigebedeckung etwa die Hälfte der Basis ein; bisweilen erreichte sie aber eine solche Ausdehnung, dass der Schwefel auf einen schmalen Saum an den Rändern der Basis eingeschränkt wurde. Auf den Prismenflächen grösserer Krystalle (Fig. 1) begrenz-

¹ J. Schabus: Bestimmung der Krystallgestalten im chemischen Laboratorium erzeugter Producte. Wien 1855. 16.

ten zwei (1—2 mm breite) neutrale Zonen eine erheblich breitere, stark negativ erregte centrale Zone. Die Mennige bildet hier eine gleichmässige Bedeckung der Flächen und Kanten des Prismas; die Grenzlinie gegen die neutrale Zone verlief stets parallel den Combinationskanten von (1011) und (1010). An kleinen Krystallen fehlten häufig die neutralen Zonen, sodass auch auf den Prismenflächen Schwefel und Mennige unmittelbar aneinander stiessen.

Mit diesem Verhalten stimmten im Allgemeinen die Krystalle von pyramidalem Habitus überein (Fig. 2). Auf kleinen Basisflächen fehlte jedoch in der Mitte der Mennigebelag; der Schwefel bedeckte die Flächen vollständig und griff auch noch auf die Pyramidenkanten hinüber. Der Mennigebelag erstreckte sich von den Prismenflächen aus zungenförmig auf die benachbarten Pyramidenflächen; der grösste Theil dieser Flächen blieb aber neutral.

Diese Vertheilung der Elektricität konnte nur durch Zwillingsbildung veranlasst sein. Da sich die Zwillingsnatur der Krystalle sonst in keiner Weise verrieth, so wurde der folgende Gang der Untersuchung eingeschlagen. Ein grösserer prismatischer Krystall wurde durch Abschleifen parallel zur Basis an dem einen Ende um 1/4 seiner Ausdehnung verkürzt und dann bestäubt. Dabei trat noch kein Unterschied in der Vertheilung der Elektricität auf den Endflächen hervor. Wurde aber das Abschleifen an demselben Ende fortgesetzt bis der Krystall nur noch die Hälfte seiner ursprünglichen Ausdehnung besass, so zeigten jetzt die beiden Enden des Krystalls verschiedene elektrische Erregung: die Schlifffläche war mit Mennige bedeckt, während das unversehrte Ende die ursprüngliche Vertheilung des Pulvergemisches behalten hatte. Als endlich der Krystall auf 4 seiner ursprünglichen Grösse abgeschliffen wurde, so war auf der Schlifffläche die Vertheilung der Elektricität genau entgegengesetzt zu jener auf der unversehrten Basis (Fig. 4): die Mitte der Schlifffläche war positiv erregt, während die Mennige sich an den Kanten und Ecken von (1010) und (0001) angelagert hatte.

Um die Zwillingsnatur der Krystalle ausser Zweifel zu stellen, wurde noch folgender Versuch gemacht. Mehrere Krystalle wurden an beiden Enden parallel zur Basis gleichmässig bis auf ¼ der ursprünglichen Ausdehnung abgeschliffen, so dass nur noch ein Theil der ursprünglich negativ erregten centralen Zone übrig blieb. Die Art der elektrischen Erregung wurde aber hierdurch nicht geändert.

Die scheinbar einfachen hexagonal-holoëdrischen Krystalle des Kaliumlithiumsulfats sind hiernach aufzufassen als Zwillinge hexagonaler hemimorph-hemiëdrischer Individuen nach der Basis.

Die in Fig. 3 abgebildete Anordnung der Bestandtheile des Pulvergemisches auf den Basisflächen könnte zu der Vermuthung Veranlassung geben, dass sich auch der Kern zur Schale in Zwillingsstellung befände. Um dies zu prüfen, wurden an einem Krystall alle 6 Prismenflächen parallel mit sich selbst abgeschliffen, bis auf der Basis nur der vorher negativ erregte centrale Theil übrig blieb. Bei der Bestäubung trat aber kein Unterschied gegen das frühere Verhalten hervor.

Es fanden sich übrigens, als das Bestäubungsverfahren auf eine grosse Anzahl von Krystallen ausgedehnt wurde, auch einige einfache Individuen mit deutlich hemimorpher Ausbildung, indem bei den prismatischen wie bei den pyramidalen Krystallen an dem einen Ende die Pyramidenflächen vollständig fehlten. Bei diesen einfachen Krystallen liegt, wie es auch sonst in der Regel der Fall zu sein pflegt, der antiloge Pol am spitzeren Ende. Bemerkenswerth ist, dass die Zwillingskrystalle stets mit dem analogen Pol miteinander verwachsen sind.

Es wurde versucht, die Symmetrie der Krystalle auch durch Untersuchung der Ätzfiguren festzustellen, welche durch Wasser, durch verdünnte Schwefelsäure oder durch eine schwache Chlorbaryumlösung hervorgerufen wurden. Die Ätzeindrücke auf der Basis entsprechen hexagonalen Pyramiden, welche auf den Prismenflächen gerade aufgesetzt sind (Fig. 5); sie besitzen also die für die hemimorph-hemiëdrische Gruppe charakteristische hexasymmetrische Form. Wäre das Kaliumlithiumsulfat trapezoëdrisch-tetartoëdrisch, so hätten diese Figuren trigonale Symmetrie gezeigt. Auf den Prismenflächen waren die Ätzfiguren stets so undeutlich, dass sie zur Bestimmung der Krystallform nicht benützt werden konnten.

Betrachtet man einen Krystall durch gegenüberliegende

Prismenflächen im senkrechten einfallenden Licht zwischen gekreuzten Nicols in der Diagonalstellung, so zeigt er nicht in seiner ganzen Ausdehnung die gleiche Interferenzfarbe. Meist erscheint die Mitte abweichend von den übereinstimmend gefärbten Enden. Die verschiedenen Farbentöne gehen allmählich ineinander über. Versucht man die Doppelbrechung durch einen Gypskeil zu compensiren, so gelingt es nicht, vollständige Dunkelheit zu erreichen. Ähnliche Erscheinungen weist bekanntlich auch der Apophyllit auf.

Im convergenten polarisirten Licht zeigen basische Platten dieser schwach doppeltbrechenden Substanz nur ein dunkles Kreuz von Isogyren, welches sich an einigen Stellen bei einer Umdrehung der Platte in ihrer Ebene ein wenig öffnet.

Weder an den prismatischen noch an den pyramidalen Krystallen konnte Circularpolarisation beobachtet werden. Das Auftreten derselben ist auch durch die aus den elektrischen Eigenschaften und den Ätzfiguren sich ergebende Symmetrie der Krystalle ausgeschlossen.

Bei einer bis zur Umwandlungstemperatur gesteigerten Erhitzung der Krystalle tritt eine vollkommene Spaltbarkeit nach (0001) und eine unvollkommene Spaltbarkeit nach (1010) hervor.

2. Wasserfreies Natriumlithiumsulfat NaLiSO₄.

Das wasserfreie Natriumlithiumsulfat krystallisirt nach A. Scacchi hexagonal-rhomboëdrisch in den Formen (1010), 1011), (0111), (2243), (0001), bisweilen noch mit (1120). Krystalle, die sich bei 50° C. aus neutraler Lösung abscheiden zeigen nur die Combination von Prisma und Rhomboëder; erst bei 60° und aus saurer Lösung kommen die anderen Flächen zur Ausbildung. A. Scacchi hebt hervor, dass drei abwechselnde Flächen des Prismas gross und glänzend, die drei anderen schmal und uneben sind, eine Erscheinung, welche eine Analogie mit Turmalin, also Hemimorphie vermuthen lässt. Krystalle aus sauren Lösungen zeigen bisweilen auch die unebenen Flächen des Prismas grösser als die glänzenden. Bei den meisten Krystallen, welche nur Prisma und Rhom-

¹ A. Scacchi: Atti Acad. delle scienze fisiche e mat. Napoli. 3. No. 27. p. 31. 1868.

boëder aufwiesen, waren die Rhomboëderflächen an beiden Enden der Krystalle auf die glänzenden Prismenflächen gerade aufgesetzt; es waren also an dem einen Ende nur die Flächen des Hauptrhomboëders, an dem andern nur jene des Gegenrhomboëders zur Ausbildung gelangt. Traten beide Rhomboëder an einem Krystall auf, so herrschten an dem einen Ende die Flächen des Hauptrhomboëders, an dem anderen jene des Gegenrhomboëders vor (Fig. 7). Da eine derartige Ausbildung bislang nie beobachtet worden war, so vermuthete A. Scacchi anfänglich, dass hier Zwillinge nach der Basis vorlägen. Zur Prüfung dieser Auffassung stellte er folgenden Versuch an. Er zerschnitt mehrere Krystalle in zwei ungleiche Stücke derart, dass er annehmen konnte, das eine Stück bestehe aus einem einzigen Individuum, während das andere aus zwei Individuen zusammengesetzt sein musste. Als nun diese Stücke in der Mutterlauge fortwuchsen, zeigten sie die neu entstandenen Rhomboëderflächen in derselben Stellung, die bei den unverletzten Krystallen zu beobachten war.

A. Scacchi zog hieraus den Schluss, dass jene Krystalle des Natriumlithiumsulfats nicht Zwillinge sondern einfache Krystalle seien. Dem Einwande, dass beim Fortwachsen der Bruchstücke sich die Krystallmoleküle wieder in Zwillingsstellung hätten anfügen können, begegnete er durch die Überlegung, dass dann aus den Stücken, welche noch die Zwillingsgrenze enthielten, Drillingskrystalle hätten entstehen müssen, welche nun die Rhomboëder in der Vertheilung einfacher Individuen gezeigt haben würden, ein Fall, der nie eingetreten war.

Aus sauren Lösungen erhielt A. Scacchi zuweilen Krystalle, in welchen die Rhomboëder wie an einfachen Krystallen (Fig. 6) auftraten; diese hielt er jetzt für Zwillingskrystalle. Er wurde hierzu noch besonders durch den Umstand bewogen, dass die Prismenflächen in der Mitte häufig ausspringende Winkel erkennen liessen und dass der obere Theil der Prismenflächen eine andere Beschaffenheit wie der untere aufwies. Er vermochte auch den Neigungsunterschied der beiden Theile einer Prismenfläche zu bestimmen (bis 9° 15′). Auch Drillingskrystalle glaubte er beobachten zu können.

A. Scacchi fand ferner, dass die Krystalle des Natrium-

lithiumsulfats pyroelektrisch sind und dass bei sinkender Temperatur beide Enden negativ elektrisch werden; auch der mittlere Theil der Krystalle zeigt nach ihm negative Elektricität, wenngleich schwächer. Er hat indessen nicht angegeben, ob diese pyroelektrischen Bestimmungen an Krystallen ausgeführt wurden, die nach seiner Auffassung Zwillinge oder einfache Individuen waren.

Ausdrücklich hob A. Scacchi hervor, dass die Krystalle des Natriumlithiumsulfats mit jenen des Kaliumlithiumsulfats keine Analogien erkennen lassen. G. Wyrouboff glaubte trotzdem krystallographische Beziehungen finden zu können.

Es schien wünschenswerth die Beobachtungen A. Scacchi's über Zwillingsbildung und pyroelektrisches Verhalten des Natriumlithiumsulfats nach dem Bestäubungsverfahren zu prüfen.

Die zur Untersuchung dienenden Krystalle wurden von mir durch langsames Verdunsten einer sauren Lösung von Natriumsulfat und Lithiumsulfat im Molecularverhältniss 1:1 bei 60° C. erhalten. Die wasserhellen, sehr scharf ausgebildeten, bis 1,5 cm grossen und 3 mm starken Krystalle zeigten (1010), (1011), (0111) und (2243).

				Berechnet auf
	Gemessen	Scacchi	Wyrouboff	a:c=1:0,5624
$10\overline{1}0:10\overline{1}1$	$56^{\circ} \ 45'$	57°	-	570
$10\overline{1}1:0\overline{1}\overline{1}1$	560 114	56° 17′	_	56° 6′ 36″
$10\overline{1}1:22\overline{4}3$	170 13'	170 14'		17° 24′ 58″
$0001:10\overline{1}1$			330	33^{0}
0001:2243	_	_	36° 57′	36° 51′ 56″

Der Charakter der Doppelbrechung wurde in Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben positiv gefunden. Das specifische Gewicht, bestimmt mit der Westphal'schen Waage in Methylenjodid, betrug 2,369 bei 20° C.

Von den Flächen des hexagonalen Prismas waren drei abwechselnde sehr glatt, drei etwas uneben. Stets übertrafen je drei abwechselnde Flächen, die bald glatt, bald uneben waren, die drei anderen an Grösse. Das Auftreten der Rhomboëder stimmte mit den Angaben A. Scacchi's überein. Bei dem ersten Anschuss wurden nur Krystalle erhalten, welche nach A. Scacchi's Auffassung als einfache Individuen zu deuten

¹ G. Wyrouboff: Bull. soc. min. de France. 5. 38. 1882.

gewesen wären (Fig. 7, 8), später auch solche, welche Zwillinge zu sein schienen (Fig. 6). Die Beschaffenheit und Ausbildung der Prismenflächen liess von vornherein vermuthen, dass das scheinbar hexagonale Prisma in zwei correlate trigonale Prismen aufzulösen sei. Ätzfiguren, welche durch Wasser hervorgerufen wurden, erwiesen in der That ein verschiedenes physikalisches Verhalten der beiden trigonalen Prismen (Fig. 6). Die Flächen des glatten trigonalen Prismas, auf welches die Rhomboëderflächen gerade aufgesetzt waren, zeigten vereinzelte bereits mit unbewaffnetem Auge deutlich sichtbare rechteckig begrenzte Eindrücke, oft mit einer zur Prismenfläche parallelen Abstumpfung; die längeren Seiten der Rechtecke lagen parallel zu den Kanten 1011: 1010. Auf den Flächen des unebenen trigonalen Prismas, über welchem die Pyramide zweiter Ordnung lag, erschienen zahlreiche kleine Ätzfiguren, welche erst u. d. M. deutlich zu erkennen waren; sie besitzen ebenfalls die Form eines Rechteckes, aber die längeren Seiten laufen den Prismenkanten parallel.

Um die elektrische Erregung hervorzurufen wurden die Krystalle auf einem Objectträger in einem Trockenschrank einer Temperatur von 60—80° ausgesetzt und dann bestäubt. Es ergab sich sofort, dass die Krystalle des ersten Anschusses, welche nach A. Scaccht als einfache Individuen hätten bestimmt werden müssen, als Zwillinge zu deuten waren. Sie boten fast dasselbe Bild dar, wie die Zwillinge des Kaliumlithiumsulfats. Rhomboëder-, Pyramiden- und ein kleiner Theil der angrenzenden Prismenflächen zeigten starken Schwefelabsatz (Fig. 7). Die Mennige bedeckte nur den centralen Theil der Prismenflächen und war vom Schwefel meist durch eine neutrale Zone getrennt.

Bei einem 1,6 cm langen, 1,5 mm starken Krystall, an dem nur ein trigonales Prisma und das Grundrhomboëder auftraten (Fig. 8 in dreifacher Vergrösserung), erschien nach der Bestäubung nur ein schmaler, scharf abgegrenzter Streifen nicht ganz in der Mitte des Zwillings mit Mennige bedeckt, während der grösste Theil der Prismenflächen ohne Belag blieb. Die beiden Individuen eines Zwillings von Natriumlithiumsulfat sind ebenso wie jene des Kaliumlithiumsulfats stets mit dem analogen Polverwachsen. Diese That-

sache liefert die Deutung des auf S. 63 angeführten Scaccht'schen Versuches über die Fortwachsung von Bruchstücken. Es wird hierdurch erklärlich, dass bei dem Fortwachsen des Bruchstückes, welches ein einfaches Individuum darstellte, ein Zwilling sich bilden musste, während das Stück, welches noch die Zwillingsgrenze umschloss, unverändert weiter wachsen konnte, ohne zur Bildung eines Drillings Veranlassung zu geben. Denn bei einem Drilling hätte das neu hinzutretende Individuum mit einem Individuum des vorhandenen Zwillings mit dem antilogen Pol verwachsen müssen.

Krystalle eines späteren Anschusses erwiesen sich nach der Bestäubung zumeist als einfache Individuen (Fig. 6). Die beiden Enden zeigten verschiedene, die Prismenflächen keine elektrische Erregung. Diese einfachen Krystalle besitzen nun die Ausbildung, welche A. Scacchi den Zwillingskrystallen zuschrieb. Es herrschten an beiden Enden die Flächen des Hauptrhomboëders vor; wo sie auf die Flächen des glatten trigonalen Prismas gerade aufgesetzt waren, lag der antiloge Pol. Die von A. Scacchi auf den Prismenflächen beobachteten ausspringenden Winkel habe ich nicht wahrgenommen.

Die Krystalle des Natriumlithiumsulfats sind also, wie aus den Ätzfiguren und dem pyroelektrischen Verhalten hervorgeht, rhomboëdrisch und hemimorph. Das nach A. Scacchi so ungewöhnliche Auftreten der Rhomboëder an beiden Enden der Krystalle, welches ihn veranlasste, die einfachen Krystalle für Zwillinge und umgekehrt die Zwillinge für einfache Individuen zu halten, beruht auf einer Zwillingsbildung nach der Basis, welche wie die entsprechende Zwillingsbildung des Kaliumlithiumsulfats erst durch das Bestäubungsverfahren erkannt wird.

3. Lithium sulfat $\operatorname{Li}_2 \operatorname{SO}_4 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$.

Diese Verbindung krystallisirt nach A. Scacchi monoklin hemiëdrisch mit den Axenelementen a: b: c=1,6102:1:1,6928, $\beta = 92^{\circ} 29,5'$, und zeigt die Formen p=(110), a=(100), b=(010), p₂=(210), q=(101), r=(103), o=(123),

¹ A. Scacchi: Atti Acad. delle scienze fisiche e mat. Napoli. 3. No. 27. p. 1. 1868.

 $\mathbf{m}=(323)$. Bei den linken Krystallen treten die Flächen $\mathbf{p}_2=(210)$ nur auf der linken und $\mathbf{o}=(123)$ nur auf der rechten Seite auf; bei den rechten Krystallen findet das Umgekehrte statt. Auch hier beobachtete A. Scacchi Pyroelektricität und zwar soll das Ende, an welchem die Flächen $\mathbf{p}_2=(210)$ liegen, bei sinkender Temperatur negativ elektrisch werden. Die Krystalle des Lithiumsulfats sind daher als $\mathbf{monoklin}$ hemimorph zu bezeichnen.

Die wasserhellen, bis über 1 cm grossen Krystalle, welche mir zu Gebote standen, waren durch langsame Verdunstung einer wässrigen Lösung des Salzes erhalten worden. Sie zeigten nur die Flächen $p = (110), p_2 = (210), a = (100), q = (101), r = (103), o = (123); (123) und (210) traten nur mit der Hälfte der Flächen in der von Scacchi angegebenen Weise auf; Fig. 9 stellt einen linken, Fig. 10 einen rechten Krystall dar.$

Die Krystalle wurden 5—10 Minuten lang einer Temperatur von $60-80^{\circ}$ C. in einem Trockenschrank ausgesetzt und darauf bestäubt. Am geeignetsten erwiesen sich kleine, 2—3 mm grosse Individuen. Der analoge Pol lag in Übereinstimmung mit den Angaben von A. Scaccht stets an dem Ende, an welchem die Flächen $p_2 = (210)$ auftraten. Die Mennige bedeckte die Flächen von p = (110) und $p_2 = (210)$ vollständig, sowie auch einen kleinen angrenzenden Theil von o = (123). Am antilogen Ende zeigte der Schwefel die gleiche Vertheilung. Wurden grössere Krystalle der Bestäubung ausgesetzt, so zeigten sich stets nur die Kanten (110)/(110) und (110/(110)) mit Mennige resp. Schwefel schwach aber deutlich bedeckt, die Flächen selbst waren ohne Belag.

Göttingen, Min.-petr. Institut, September 1891.



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

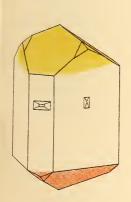


Fig. 6.

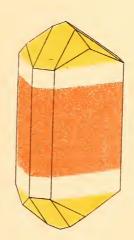


Fig. 7.



Fig. 8.

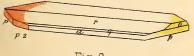


Fig. 9



Fig. 10.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und

<u>Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: 1892 2

Autor(en)/Author(s): Traube Hermann

Artikel/Article: <u>Ueber die Krystallform einiger Lithiumsalze 58-67</u>