

# Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform.

Von

**F. Rinne** in Berlin.

Die stoffliche Natur der Elemente, unter ihnen auch der Metalle, wird durch die Vereinigung dieser Körper mit Sauerstoff oder Schwefel, durch die Umwandlung in ein Hydroxyd oder eine Halogenverbindung wesentlich geändert. Es ist deshalb wohl zu erwarten, dass diese bedeutenden, chemischen Umänderungen auch in krystallographischer Hinsicht ihren Ausdruck finden und die geometrischen Verhältnisse der erwähnten, abgeleiteten Stoffe und der Metalle eine ausgesprochene Verschiedenheit zeigen. Um so mehr muss es den Krystallographen interessiren zu sehen, dass im Gegentheil diese Verhältnisse öfter unverkennbare Ähnlichkeiten aufweisen. Man trifft bei solchen in ihrer Zusammensetzung doch stark verschiedenen Körpern nicht nur eine Identität des Systems, sondern auch so grosse Annäherungen in der Krystallgestalt und den Winkelverhältnissen, wie man sie im Allgemeinen nur bei den sogenannten isomorphen Substanzen zu finden gewohnt ist. Und auch da, wo Systemverschiedenheiten vorhanden sind, sind die Beziehungen z. Th. recht drastisch von der Natur in der Formausbildung der Krystalle zum Ausdruck gebracht, z. Th. auch durch physikalische Versuche zu erkennen.

Zwar hat ER. MALLARD<sup>1</sup> versucht, die Krystallformen

<sup>1</sup> ER. MALLARD: Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates, et sur la quasi-identité vraisemblable de l'arrangement moléculaire dans toutes les substances cristallisées. *Bullet. d. l. soc. minéral. de France.* Bd. 7. 349. 1884.

aller krystallisirten Substanzen von dem Würfel und deshalb auch auseinander abzuleiten, indem er die Axenlängen des Hexaëders in seinen verschiedenen Aufstellungen mit verhältnissmässig einfachen Zahlen multiplicirte. Indess liegen bereits gegen diese Methode der Untersuchung, als eine Operation allein mit den Axenlängen, die Bemerkungen nahe, dass einmal bei der nicht sehr bedeutenden Differenz der Axenlängen aller krystallisirten Körper eine Annäherung der einzelnen nicht allzuschwer durch Multiplicationen mit ganzen Zahlen und Brüchen zu erreichen ist<sup>1</sup>, und dass fernerhin die Durchmusterung der Formen der in ihren Axenlängen veränderten Substanzen zuweilen an den ungefügten, neuen Flächensymbolen Schwierigkeiten in solchen Zusammenstellungen erkennen lässt. So interessant die Kenntnissgebung solcher Beziehungen ist, durch welche versucht wird, die überaus mannigfaltigen Gestalten der Krystalle auf einen einzigen Grundkörper zurückzuführen, so werden doch leicht die erlangten Resultate als blosser theoretische Speculationen erscheinen, wenn nicht bei den zu Gruppen vereinigten Substanzen auch von einer Verwandtschaft in der äusseren Erscheinung gesprochen werden kann oder andere Verknüpfungen als allein die Relationen in den Axenlängen die Substanzen zusammenhalten. Verfasser möchte deshalb bei den im Folgenden zu behandelnden Stoffen die Methode der Formbetrachtung in den Vordergrund stellen und besonders auf Beziehungen Werth legen, welche sich durch die Betrachtung der Gesamtgestalt der krystallisirten Substanzen, nicht nur des Axenverhältnisses, ergeben<sup>2</sup>.

Das Resultat der nachstehenden Untersuchung ist folgendes. Die Krystallformen der Metalle finden sich bei ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und

<sup>1</sup> Vergl. O. MÜGGE, Referat über MALLARD's Abhandlung. Dies. Jahrb. 1886. II. -214-.

<sup>2</sup> Die erwähnte Abhandlung MALLARD's ist nicht, wie andere dieses Gelehrten, in den Vordergrund des Interesses der Mineralogen getreten. Verfasser ist erst nach Beschluss seiner Untersuchungen auf dieselbe geführt worden. Bezüglich der hier zu erörternden Stoffe finden sich analoge Gruppierungen in derselben, welcher Umstand, da solche Zusammenstellungen hier in selbständiger Weise und von einem anderen Gesichtspunkte aus gewonnen sind, die vom Verfasser zu machenden Erörterungen zu stützen vermag.

Halogenverbindungen wieder, und zwar sind diese Übereinstimmungen nicht etwa grobe, sondern häufig sehr nahe, sowohl in den Winkelverhältnissen wie in der äusseren Erscheinung der Krystalle.

Verfasser möchte im Nachstehenden diese bemerkenswerthen Verhältnisse als zu prüfende Thatsachen ausführlich zusammenstellen, und in Anbetracht des Ungewöhnlichen der Verknüpfung der Art chemisch verschieden gearteter Verbindungen, wie es Metalle, Oxyde, Chloride u. s. w. sind, sich theoretischer Erörterungen, als leicht irreführender Behandlungsart in Rede stehender Fragen, zumeist entschlagen. Es ist auch wohl angebracht zu betonen, dass die aufzustellenden Krystallreihen nicht dem wohlungrenzten Gebiete des MITSCHERLICH'schen Isomorphismus angehören, da ihren Gliedern vor allem die chemische Analogie ermangelt, dass sie vielmehr selbständig zu erörtern sind.

Solche Reihen, weil sie nicht in das Gebiet des Isomorphismus hineingehören, nun überhaupt nicht behandeln zu wollen, wird bei unbefangener Betrachtung willkürlich erscheinen und hiesse sich Thatsachen verschliessen.

### I. Metalle und ihre Oxyde.

Wie bekannt besitzen die Metalle und Metalloide zumeist die Formen des regulären und hexagonalen Systems. Einerseits sind Platin, Gold, Silber, Kupfer, Blei, Quecksilber, Eisen, Nickel, Silicium, Phosphor, andererseits Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur, Selen, auch Schwefel, Zink, sowie Beryllium, Magnesium, Cadmium, Iridosmium Beispiele für dies Verhältniss. Viel seltener tragen Metalle oder Metalloide die tetragonale Form, wie bekanntermaassen Bor und Zinn, und auch die rhombische Krystallisation, die durch eine zweite Modification des Zinns und den Schwefel in einer seiner nichtmetallischen Formen dargestellt wird, ist bei ihnen nicht häufig. Gleich spärlich sind die in Rede stehenden Körper in monokliner Gestalt, welche von dem vielgestaltigen Schwefel und dem Selen zur Darstellung gebracht wird.

Die Mannigfaltigkeit wird dadurch erhöht, dass nicht selten dasselbe Element verschiedener Gleichgewichtslagen fähig ist, welch' letztere z. Th. direct an den einfachen Stoffen



zu erkennen, z. Th. nach der zumeist üblichen Auffassung über isomorphe Mischungen mit einiger Wahrscheinlichkeit aus den Krystallformen der Legirungen zu erschliessen sind. Weiter unten wird bei der Einzelbetrachtung des Näheren von diesem Verhältniss die Rede sein.

An dieser Stelle sei zunächst auf die wichtigsten Formentypen, die sich bei den Metallen finden und auf einige Beziehungen dieser sechs aufzustellenden Gruppen zu einander hingewiesen.

Als erster ist der reguläre Typus der Metalle und Metalloide hinzustellen. Als zweiter sei der Magnesiumtypus hervorgehoben. Die hierher gehörigen Substanzen sind hexagonal von holoëdrischem Äusseren, prismatisch oder tafelförmig nach OP (0001) unter Ausbildung von Protopyramiden entwickelt und haben ein Axenverhältniss  $a : c$  von etwa  $1 : 1,63$ . Dritter ist der Arsentypus. Die Angehörigen dieser Gruppe weisen im Äusseren mehr oder minder ausgesprochen rhomboëdrische Hemiëdrie auf. Ihr Axenverhältniss  $a : c$  ist etwa  $1 : 1,38$ .

Diese drei zunächst aufzustellenden Typen zeigen unter einander geometrische Beziehungen. Einmal stehen nämlich, wie bekannt, die rhomboëdrischen Metalle (Typus III) den regulären (Typus I) ziemlich nahe, sodass ja erstere zeitweilig gleichfalls für regulär gehalten werden konnten. Stellt man den Würfel rhomboëdrisch auf, so ist er mit einem Rhomboëderwinkel von  $90^\circ$  besonders dem Wismuth mit dem Winkel von  $87^\circ 40'$  ähnlich. Das Oktaëder wird bei den rhomboëdrischen Metallen zu OR (0001),  $-2R$  (02 $\bar{2}$ 1), das Rhombendodekaëder zu  $\infty P2$  (1120),  $-\frac{1}{2}R$  (01 $\bar{1}$ 2).

Weiterhin ist zu vermerken, dass die Metalle und Metalloide der Arsengruppe (Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur, Selen, Zink, Schwefel<sup>1</sup>, Graphit) mit ihrem Rhomboëder R (10 $\bar{1}$ 1) die Stammpyramide P (10 $\bar{1}$ 1) der Substanzen vom Typus des Magnesiums (Magnesium, Cadmium, Beryllium, Iridosmium) gerade abstumpfen, sodass also R (10 $\bar{1}$ 1) der Arsengruppe zu P (10 $\bar{1}$ 1) der Magnesiumgruppe in der einfachen Beziehung

<sup>1</sup> Auch Phosphor krystallisirt nach HITTORF (Zur Kenntniss des Phosphors. POGGEND. Annal. Bd. 126. 193. 1865) in würfelähnlichen Rhomboëdern. Die reguläre Modification ist genauer bekannt.

steht wie R (10 $\bar{1}$ 1) zu  $\frac{4}{3}$ P2 (22 $\bar{4}$ 3) an einem und demselben Krystallcomplex. Für Iridosmium hat bereits G. ROSE<sup>1</sup> dies Verhältniss erkannt und dies Mineral, obwohl seine Krystalle holoëdrisch erschienen, zu den rhomboëdrischen Metallen gestellt. Der Vergleich des Iridosmium mit Beryllium und Magnesium sowie Cadmium zeigt leicht die Ähnlichkeit der vier. Sie sind in folgender Tabelle untereinander und mit dem Arsen, als Repräsentanten der Arsengruppe, verglichen.

Arsen . . . . .	OR (0001) : R (10 $\bar{1}$ 1)	= 121° 41' 41''
Magnesium . . . .	OP (0001) : Polkante von P (10 $\bar{1}$ 1)	= 121 23 13
Beryllium . . . . .	" " " "	= 122 19 37
Cadmium . . . . .	" " " "	= 121 8 9
Iridosmium . . . .	" " " "	= 121 32 55

Die Typen I, II, III der Metalle und Metalloide sind hiernach in einfacher Beziehung zu einander. Die meisten Metalle besitzen die Formen dieser Typen.

Unter den tetragonalen Metallen findet man zwei Ausbildungsarten. Typus IV ist der  $\alpha$ -Zinntypus. Das tetragonale sogen.  $\alpha$ -Zinn und die Zinngoldlegirung seien als Beispiele genannt. Bei ihnen ist  $a : c$  etwa = 1 : 1,16<sup>2</sup>.

Als fünfter erscheint der Zinkcalciumtypus. Das tetragonale Zinkcalcium hat  $a : c$  = 1 : 0,65.

Die äussere Erscheinung dieser tetragonalen Typen wird durch das hauptsächliche Auftreten pyramidalen Gestalten (Proto- und Deuteropyramiden), auch zugehöriger Prismen bedingt.

Weiterhin ist als seltene, sechste Ausbildungsart der Metalle der  $\beta$ -Zinntypus bekannt. Das rhombische sogen.  $\beta$ -Zinn, in seinen Abmessungen nach TRECHMANN (p. 21), der nach  $\infty$ P $\infty$  (010) tafelförmige Krystalle beschrieb, dem tetragonalen  $\alpha$ -Zinn nahestehend, führt auf das Axenverhältniss  $a : b : c$  = 0,3874 : 1 : 0,3558.

Diese sechs Typen schliessen die wichtigsten Formen ein, unter denen besonders die Metalle erscheinen. Die rhombischen

<sup>1</sup> G. ROSE: Über die im Ural vorkommenden krystallisirten Verbindungen von Osmium und Iridium. POGGEND. Annal. Bd. 29. 452. 1833, und G. ROSE: Über die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle u. s. w. Abhandl. Berl. Akad. 1849. 73.

<sup>2</sup> Die am Zinn auftretende Pyramide 3P (331) ist hier zunächst in Rücksicht auf das isomorphe Bor als P (111) genommen.

und monoklinen Ausbildungsarten des Schwefels sind hier zunächst ausser Acht gelassen, da sie keine Metallähnlichkeit haben. Der rhomboëdrische metallische Schwefel ist zur Arsengruppe zu rechnen. Auch Jod ist hier ausgeschlossen.

Bezüglich des Verhältnisses der Metalle und ihrer Oxyde ist es zunächst von Interesse, sich zu vergegenwärtigen, dass letztere gleichfalls häufig dem regulären und hexagonalen, öfters aber auch dem tetragonalen und rhombischen, selten dem monoklinen System angehören. Der Überblick wird lehren, dass die Typen der Krystallformen, wie man sie unter den Metallen selbst findet, auch bei den Oxyden wiederkehren, sodass also z. B. nicht nur die reguläre Gleichgewichtslage, sondern auch die beiden hexagonalen und tetragonalen, sowie die rhombische Ausbildung nach Form und Winkeln unter den Oxyden wieder auftauchen.

Zuweilen ist dies unmittelbar durch die Betrachtung eines Metalls und seines eigenen Oxyds ersichtlich, sodass dann also diese beiden Form und Abmessungen gemeinsam haben. Bei anderen ist dies nicht der Fall, indessen liegen auch hier die Verhältnisse vielleicht ähnlich: das Oxyd entspricht dann einer für das Metall in Folge seines Di- und Trimorphismus vielleicht möglichen Krystallgestalt, welche für gewöhnlich von demselben Metall nicht dargestellt wird, aber bei anderen zur Beobachtung gelangt, deren Bestehen bei den Metallen überhaupt also festgestellt werden kann.

Zu dem Nachweis solcher Beziehungen sind zunächst besonders das Beryllium und das Berylliumoxyd geeignet.

Beryllium und Berylliumoxyd. Es ist den Bemühungen von W. C. BRÖGGER und GUST. FLINK<sup>1</sup> gelungen, fast mikroskopische Krystalle des Berylliums zu messen, welche von L. F. NILSON und O. PETTERSSON durch Reduction von Berylliumchlorid mittelst metallischen Natriums dargestellt waren. Die Verfasser erhielten trotz der geringen Grösse der Individuen gute Messungsergebnisse. Die Krystalle erwiesen sich als hexagonal und prismatisch oder tafelig (nach OP [0001]) ausgebildet. Sie zeigten die Combinationen  $\infty P$  (10 $\bar{1}0$ ), OP (0001) oder OP (0001),  $\infty P2$  (1120),  $\infty P$  (10 $\bar{1}0$ ), P (10 $\bar{1}1$ ).

<sup>1</sup> W. C. BRÖGGER und GUST. FLINK: Über Krystalle von Beryllium und Vanadium. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 9. 225. 1884.



Der charakteristische Winkel  $OP(0001) : P(10\bar{1}1)$  wurde gemessen zu

$$OP(0001) : P(10\bar{1}1) = 118^{\circ} 43' 30''$$

Daraus berechnet sich der Polkantenwinkel von  $P(10\bar{1}1)$

$$P(10\bar{1}1) : P(01\bar{1}1) = 127^{\circ} 59'$$

und

$$a : c = 1 : 1,5802$$

Andere Kryställchen waren sternförmig wie Schneeskelette entwickelt. Später konnten die Genannten<sup>1</sup> noch von T. S. HUMBRIDGE dargestellte Berylliumkrystalle untersuchen, welche die Combinationen  $\infty P(10\bar{1}0)$ ,  $\infty P2(11\bar{2}0)$ ,  $OP(0001)$ ,  $P(10\bar{1}1)$ ,  $\frac{1}{2}P(10\bar{1}2)$  oder  $OP(0001)$ ,  $P(10\bar{1}1)$ ,  $\infty P2(11\bar{2}0)$  zeigten. Die Flächenvertheilung der Krystalle wies auf die holoëdrische Abtheilung des hexagonalen Systems hin.

Das Berylliumoxyd,  $BeO$ , ist mehrfach Gegenstand krystallographischer Betrachtung gewesen. Aus den Untersuchungen von P. HAUTEFEUILLE und A. PERREY<sup>2</sup> ist zu ersehen, dass sich  $BeO$  in geschmolzenem Alkalisulfid löst und aus der einer beginnenden Rothgluth ausgesetzten Masse zu hexagonalen Prismen auskrystallisirt, die in Richtung der Axe  $c$  hemimorph ausgebildet sind, da Pyramidenflächen nur am einen Säulenende auftreten. Die gleiche Beobachtung bezüglich der Krystallform machten die Genannten<sup>3</sup> beim krystallisirten  $BeO$ , welches sie durch Auflösen und Erstarrenlassen von  $BeO$  in Beryllnephelin und Beryllleucit erhielten. Genauere krystallographische Daten über das Berylliumoxyd giebt ER. MALLARD<sup>4</sup> bei Gelegenheit eines Berichtes über die von EBELMEN nachgelassenen Präparate. Der Winkel  $OP(0001) : P(10\bar{1}1)$  der hexagonalen Krystalle ergab sich zu:

$$OP(0001) : P(10\bar{1}1) = 117^{\circ} 58' 30''$$

Beim Beryllium ist dieser Winkel, wie erwähnt,  $= 118^{\circ} 43' 30''$ . Es ist also beim hexagonalen Beryllium und dem gleich-

<sup>1</sup> l. c. Nachtrag.

<sup>2</sup> P. HAUTEFEUILLE et A. PERREY: Sur l'action minéralisatrice des sulfures alcalins. *Compt. rend.* Bd. 106. 487. 1888.

<sup>3</sup> P. HAUTEFEUILLE et A. PERREY: Sur la cristallisation de l'alumine et de la glucine. *Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral.* Bd. 13. 147. 1890.

<sup>4</sup> ER. MALLARD: Sur quelques substances cristallisées préparées par EBELMEN. *Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral.* Bd. 11. 305. 1888.

falls hexagonalen und formähnlichen Berylliumoxyd bezüglich dieses Winkels eine Differenz von nur  $0^{\circ} 45'$  zu verzeichnen. Hierbei ist noch weiter zu berücksichtigen, dass BRÖGGER und FLINK ausser dem oben angegebenen Werthe von  $0P(0001) : P(10\bar{1}1)$  des Berylliums  $= 118^{\circ} 43' 30''$  auch noch solche von  $117^{\circ} 42'$  und  $117^{\circ} 36'$  maassen, welche mithin von dem entsprechenden des BeO nur um  $0^{\circ} 16' 30''$  bezw.  $0^{\circ} 22' 30''$  abweichen. Die Übereinstimmung ist sehr gross. Die obigen Differenzen könnten sehr wohl bei einer und derselben Substanz bei mehr und minder guter Ausbildung gefunden werden.

Der Polkantenwinkel der Pyramiden  $P(10\bar{1}1)$ , der hier noch zum Vergleich angeführt sei, zeigt natürlich ähnlich grosse Übereinstimmung. Es beträgt

bei Beryllium . . . .  $P(10\bar{1}1) : P(01\bar{1}1) = 127^{\circ} 59'$

„ Berylliumoxyd . .  $P(10\bar{1}1) : P(01\bar{1}1) = 127^{\circ} 35'$

Der Unterschied stellt sich also auf nur  $0^{\circ} 24'$ .

Im Axenverhältniss drücken sich die erwähnten Winkel-differenzen verhältnissmässig kräftig aus. Es ist

beim Beryllium . . . .  $a : c = 1 : 1,5802$

„ Berylliumoxyd . .  $a : c = 1 : 1,6305$

Die Längen der Axen  $c$  sind also um 0,0503 verschieden.

Es seien nun weiterhin zunächst das Magnesium und das Magnesiumoxyd herangezogen, obwohl der Vergleich bei ihm noch nicht vollständig möglich ist.

Das Magnesium, Mg, ist in einer hexagonalen Modification untersucht worden. DES CLOIZEAUX<sup>1</sup> konnte hübsche, durch Sublimation entstandene Krystalle der Combination  $\infty P(10\bar{1}0)$ ,  $0P(0001)$ ,  $P(10\bar{1}1)$  messen.

Ohne zwingenden Grund wird von ihm den Krystallen eine rhomboëdrische Natur zugeschrieben. Fasst man sie vor der Hand als holoëdrisch auf, so ergibt sich

$0P(0001) : P(10\bar{1}1) = 117^{\circ} 51'$

Beim Beryllium ist dieser Winkel  $= 118^{\circ} 43' 30''$ . Der Polkantenwinkel von  $P(10\bar{1}1)$  stellt sich zu

$P(10\bar{1}1) : P(01\bar{1}1) = 127^{\circ} 31' 30''$

welche Grösse beim Beryllium  $= 127^{\circ} 59'$  ist.

<sup>1</sup> DES CLOIZEAUX: Note sur la forme cristalline du magnésium. Bull. d. l. soc. minéral. d. France. Bd. 3. 111. 1880.



Das Magnesiumoxyd,  $\text{MgO}$ , findet sich in seiner zu erwartenden hexagonalen Ausbildung nicht in der Natur. Künstlich ist diese anscheinend aber als eine Art Pseudomorphosenbildung dargestellt. Verfasser<sup>1</sup> entzog dem natürlichen Brucit ( $\text{Mg}[\text{OH}]_2$ ) durch Glühen sein Wasser und erhielt so aus dem einaxig positiven Magnesiumhydroxyd eine Pseudomorphose von  $\text{MgO}$  nach  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welche ihre einzelnen Theilchen in paralleler Stellung unter sich zeigte und sich als einaxige, negative Substanz mit der Lage der optischen Axe in der Richtung der Axe  $c$  des früheren Brucits erwies. Ist nun durch obigen Versuch zwar nur die Existenz einer optisch einaxigen Magnesia erwiesen, so ist doch wahrscheinlich, dass dies  $\text{MgO}$  wie  $\text{BeO}$  zur hexagonalen Gruppe der optisch einaxigen Körper gehört und eine Lücke in der Reihe ausfüllt. Winkelmessungen sind aber erst an anderweit, vielleicht aus der Schmelze von  $\text{MgO}$  in Alkalisulfid dargestellten, hexagonalen Magnesiakrystallen zu erzielen.

Wie bekannt, erscheint das Magnesiumoxyd hingegen als Periklas in regulärer Gleichgewichtslage, in oktaëdrischen und würfelförmigen Krystallen. Auch künstlich ist diese reguläre Verbindung öfters erhalten.

Wenn nun die jetzigen Kenntnisse mithin auch keinen Vergleich zwischen hexagonalem Magnesium und seinem hexagonalen Oxyd den Winkelwerthen nach gestatten, so ist doch für den Vergleich des hexagonalen Metalls mit seinem Oxyd die Existenz der einaxigen Magnesia, sowie auch der Dimorphismus des Oxyds von Wichtigkeit.

Ganz ähnlich wie beim Magnesium liegen die Verhältnisse beim Cadmium,  $\text{Cd}$ . Nach KÄMMERER<sup>2</sup> soll das sublimirte Metall flächenreiche, reguläre Combinationen darstellen. Eine nähere Untersuchung der von ihm beschriebenen Gebilde wäre indess noch nöthig, da nach G. ROSE<sup>3</sup> sublimirtes Cadmium wie Zink flächenreiche Krystallaggregate bildet, die

<sup>1</sup> F. RINNE: Über den Dimorphismus der Magnesia. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd. 43. 231. 1891.

<sup>2</sup> H. KÄMMERER: Über die Darstellung von Cadmiumkrystallen. Ber. d. chem. Gesellsch. 1874. 1724.

<sup>3</sup> G. ROSE: Über angebliche Krystallisation des Zinkes in Formen des regulären Systems. POGGEND. Annal. Bd. 85. 293. 1852.

wohl mit regulären Combinationen Ähnlichkeit haben können, aber keinen Schluss auf das System zulassen (vergl. Zink S. 14). Durch Winkelmessungen erhärtet sind hingegen die Beobachtungen von G. H. WILLIAMS<sup>1</sup> über sublimirtes, hexagonales Cadmium der Combination  $\infty P$  (10 $\bar{1}0$ ),  $P$  (10 $\bar{1}1$ ),  $OP$  (0001). Die Krystalle waren sehr klein und führten auf das Axenverhältniss  $a : c = 1 : 1,6554$ . Ihr Aussehen war holoëdrisch. Interessant ist, im Hinblick auf das hemimorphe  $BeO$ , die Bemerkung WILLIAMS, „not unfrequently the cadmium crystals show a tendency toward a hemimorphic development.“ Die Krystalle waren nämlich in solchen Fällen unten breit, oben mehr oder weniger zugespitzt. Der Isomorphismus zwischen Beryllium, Magnesium und Cadmium ist ohne Weiteres klar. Die charakteristischen Winkel, die mit den oben angegebenen zu vergleichen sind, ergeben sich beim Cadmium zu

$$OP (0001) : P (10\bar{1}1) = 117^{\circ} 37'$$

$$P (10\bar{1}1) : P (01\bar{1}1) = 127^{\circ} 24'$$

Das Cadmiumoxyd,  $CdO$ , wird als reguläres Sublimationsproduct unter anderen von WERTHER<sup>2</sup> beschrieben, der in Rissen schadhafter Destillationsgefäße für Zink schwarzbraune, glänzende Krystalle aus reinem  $CdO$  in Form von  $O$  (111), auch mit  $2O2$  (211),  $\infty O\infty$  (100) und  $\infty O$  (110) fand. Hexagonales  $CdO$  steht noch zu erwarten.

In vollständiger Entwicklung der hexagonalen und auch der regulären Formen liegen hingegen das Zink,  $Zn$ , und Zinkoxyd,  $ZnO$ , vor. Ihr Vergleich ergibt, dass auch hier wie beim Beryllium das hexagonale Metall und das hexagonale Oxyd in enger Beziehung stehen. Das hexagonale Zink hat nämlich die Winkel der Glieder der Arsengruppe, das hexagonale Zinkoxyd zeigt den Metalltypus der Magnesiumgruppe. Wie nun das Rhomboëder des Arsens die Pyramide  $P$  (10 $\bar{1}1$ ) des Magnesiums geradezu abstumpft, so stumpft auch das Rhomboëder  $R$  (10 $\bar{1}1$ ) des Zinks die Pyramide  $P$  (10 $\bar{1}1$ ) seines

<sup>1</sup> GEORGE H. WILLIAMS: Note on crystals of metallic cadmium. Americ. chem. journ. Vol. 14. 273. 1892.

<sup>2</sup> WERTHER: Krystallisirtes Cadmiumoxyd. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 55. 118. 1852.

Oxyds,  $\text{ZnO}$ , gerade ab. In ausführlicher Darstellung sind die Verhältnisse folgende.

Bezüglich des Zinks war es bereits durch die Untersuchungen von NÖGGERATH<sup>1</sup> erwiesen, dass dies Metall aus dem Schmelzfluss in hexagonalen Krystallen sich bildet. NÖGGERATH lagen prismatische Krystalle von der Zinkhütte zu Altenberg bei Aachen vor, die in Drusenräumen erstarrter Zinkmassen gefunden waren, dieselben, welche G. ROSE<sup>2</sup> später genauer untersucht hat. Wenn auch letzterer die hexagonale Natur des Metalls bestätigen konnte, so waren doch Messungen zum Zwecke der Ermittlung der Axenlänge  $c$  nur sehr unvollkommen möglich. Befriedigendere Messungen gelangen in neuerer Zeit GEO. H. WILLIAMS und WM. M. BURTON<sup>3</sup>, welche Zinkkrystalle in Untersuchung zogen, die sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur durch Destillation im Vacuum gebildet hatten. Ausser polyëdrischen Aggregaten und tonnenförmigen Individuen wurden messbare, sehr kleine, hexagonale Tafeln erhalten, welche die Basis und eine grosse Reihe pyramidalen oder, wie die Verfasser annehmen, rhomboëdrischer Flächen zeigen, nämlich  $\frac{4}{7}P$  (4047),  $\frac{2}{3}P$  (2023),  $P(10\bar{1}1)$ ,  $\frac{3}{2}P(30\bar{3}2)$ ,  $6P(60\bar{6}1)$ ,  $\frac{5}{2}P(50\bar{5}2)$ ,  $\frac{8}{3}P(80\bar{8}3)$ ,  $4P(40\bar{4}1)$ ,  $\frac{13}{8}P(13.0.1\bar{3}.8)$ , ferner  $\infty P(10\bar{1}0)$  und Andeutungen von Deuteroipyramiden. Bezüglich der Winkelabmessungen befremdet es zunächst, unter den Pyramiden keine der Stammpyramide des Berylliums entsprechende zu finden. Während beim Beryllium der Winkel  $OP(0001):P(10\bar{1}1) = 118^\circ 43' 30''$  ist, hat man beim Zink

$$OP(0001):P(10\bar{1}1) = 122^\circ 33' 24''$$

Dies abnorme Verhalten ist aber nur ein scheinbares. Um die Differenz im Axenverhältniss zu begleichen, könnte man einfach versuchen, das Axenverhältniss zu verändern und damit die Pyramidenschaar des Zinks umdeuten. Würde man die Zinkpyramide

<sup>1</sup> NÖGGERATH: Krystallform des regulinischen Zinks. POGGEND. Annal. Bd. 39. 323. 1836.

<sup>2</sup> G. ROSE: Nachträgliche Bemerkungen zu der Abhandlung über die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle, namentlich des Wismuths. POGGEND. Annal. Bd. 83. 126. 1851.

<sup>3</sup> GEO. H. WILLIAMS and WM. M. BURTON: On the crystal form of metallic Zinc. Americ. chem. journ. Vol. 11. 219. 1889.



$\frac{5}{2}$ P (5052) von WILLIAMS und BURTON als 2P (2021) nehmen, so würde sich aus dem Fundamentalwinkel der genannten Autoren  $OP(0001):P(10\bar{1}1)$ , d. h. nunmehr  $OP(0001):\frac{4}{3}P(4045) = 122^{\circ} 33' 24''$  ergeben:  $OP(0001):P(10\bar{1}1) = 117^{\circ} 3' 25''$ . Dass dieser Weg indess, obgleich er den Axenlängen nach Zink und Beryll einander näher bringt, wohl nicht der richtige ist, erkennt man vor allem an der Unmöglichkeit einer glatten Umdeutung mancher der am Zink beobachteten Gestalten. Pyramiden wie  $\frac{1}{3}\frac{6}{5}P(16.0.1\bar{6}.35)$  und  $\frac{2}{5}^4P(24.0.2\bar{4}.5)$ , zu denen  $\frac{4}{3}P(4047)$  und 6P (6061) würden, machen das Gezwungene der Deutung ersichtlich. Lässt man deshalb WILLIAMS' und BURTON's Pyramide P (10 $\bar{1}1$ ) ihren Charakter als Stammpyramide und zieht die rhomboëdrischen Metalle zum Vergleich in Betracht, so erkennt man leicht aus dem Winkel  $OP(0001):P(10\bar{1}1) = 122^{\circ} 33' 24''$  der Zinkpyramide ihre dem Rhomboëder der Arsengruppe analoge Lage. Bei Arsen ist  $OR(0001):R = 121^{\circ} 41' 41''$ , beim Antimon  $= 123^{\circ} 11' 48''$ , beim Wismuth  $= 123^{\circ} 35' 58''$ . Zink steht mithin in seinen Winkeln, wie auch WILLIAMS und BURTON anführen, zwischen Arsen und Antimon, zu welchen rhomboëdrischen Metallen letztgenannte Autoren das Zink stellen, wenn auch P (10 $\bar{1}1$ ) holoëdrisch erscheint und die Schlagfigur auf  $OP(0001)$  einen regelmässig sechsstrahligen Stern vorstellt. Anzeichen für rhomboëdrische Hemiëdrie liegen in der Vertheilung von  $\frac{3}{2}P(3032)$  und 6P (6061), deren Flächen zuweilen wie Rhomboëder abwechseln, vor.

Es ergibt sich hiernach, dass Beryllium, Magnesium, sowie Cadmium zu Zink im selben Winkelverhältniss stehen, wie Osmiridium zu Arsen steht. Die Pyramide von Beryllium, Magnesium, Cadmium und Osmiridium wird von dem Rhomboëder des Zinks und Arsens gerade abgestumpft.

Das Zinkoxyd gehört in seinem natürlichen Vorkommen als Zinkit wie in den künstlichen Krystallisationen dem hexagonalen System an, wie das Zink. Es ist vielfach in krystallographischer Hinsicht studirt worden. Für vorliegenden Vergleich kommen besonders folgende Untersuchungen in Betracht <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Eine Zusammenstellung der Literatur über künstliches Zinkoxyd findet sich bei J. TUDOR CUNDALL: On zinc oxide from a blast-furnace. Mineral. Magaz. No. 41. 5. 1890.

G. ROSE<sup>1</sup> konnte den Polkantenwinkel der Pyramide P (10 $\bar{1}$ 1) an künstlichen Krystallen sehr gut messen und fand

$$P(10\bar{1}1) : P(01\bar{1}1) = 127^{\circ} 40' - 127^{\circ} 43'$$

Fast genau denselben Werth, nämlich P (10 $\bar{1}$ 1) : P (01 $\bar{1}$ 1) =  $127^{\circ} 39' 20''$  leitete der Verfasser<sup>2</sup> aus seinen Winkelbestimmungen an künstlichen Krystallen ab, welche als Fundamentalwinkel ergaben

$$\begin{aligned} * \quad OP(0001) : P(10\bar{1}1) &= 118^{\circ} 6' \\ a : c &= 1,6219 \end{aligned}$$

Der Vergleich zeigt, dass diese Werthe denen für die Stammpyramide der Metalle Iridosmium, Beryllium, Magnesium, Cadmium und des Oxydes BeO sehr nahe stehen. Die Werthe sind

	OP(0001):P(10 $\bar{1}$ 1)	P(10 $\bar{1}$ 1):P(01 $\bar{1}$ 1)	a : c
Beryllium . . . . .	118° 43' 30"	127° 59'	1 : 1,5802
Magnesium . . . . .	117 51	127 31 30"	1 : 1,6391
Cadmium . . . . .	117 37	127 24 16	1 : 1,6554
Iridosmium <sup>3</sup> . . . . .	118 0	127 36	1 : 1,6288
Berylliumoxyd . . . . .	117 58 30	127 35	1 : 1,6305
Magnesiumoxyd . . . . .	—	—	—
Zinkoxyd . . . . .	118 6	127 39 20	1 : 1,6219

Ist mithin in den Formbeziehungen die Ähnlichkeit zwischen Zink und Zinkoxyd eine grosse, so drückt sich doch ein Gegensatz zwischen den beiden Substanzen im Rahmen des hexagonalen Systems aus. Das Zink zeigt im Allgemeinen holoëdrische Combinationen, ist aber nach WILLIAMS und BURTON vielleicht rhomboëdrisch, das Zinkoxyd ist holoëdrisch, hemimorph in Richtung der Axe c, wie zuerst Verfasser (l. c.) an künstlichen Krystallen besonders durch Ätzfiguren nachweisen konnte und wie, nach E. S. DANA<sup>4</sup> und auch P. GROSSER<sup>5</sup>, natürliche Krystalle von Stirling Hill bezw. Franklin, New

<sup>1</sup> G. ROSE: Das krystallo-chemische Mineralsystem 1852. 65.

<sup>2</sup> F. RINNE: Beiträge zur Kenntniss des Krystallsystems des Zinkoxyds (Zinkits, Rothzinkerzes). Dies. Jahrb. 1884. II. 164.

<sup>3</sup> In die Tabelle ist auch das holoëdrisch wie Be, Mg, Cd erscheinende Iridosmium aufgenommen, vergl. G. ROSE l. c. p. 5. Ein Oxyd ist vom Iridium oder Osmium krystallographisch nicht beschrieben worden.

<sup>4</sup> E. S. DANA: Mineralogische Notizen. Rothzinkerz. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 12. 459. 1887.

<sup>5</sup> P. GROSSER: Zinkitkrystalle von Franklin, N. J. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 20. 354. 1892.

Jersey, es durch ihre Flächenanlage auf das Deutlichste zeigen. Wie bei Cadmium kommen übrigens auch beim Zink prismatische Krystalle vor, die am unteren Ende breit, oben spitz sind, welche Erscheinung beim erst erwähnten Metall von WILLIAMS als auf Hemimorphismus hindeutend erwähnt wird. Die Gesammterscheinung der säulenförmigen ROSE-NÖGGERATH'schen Zinkkrystalle ist, abgesehen von der Farbe, der der künstlichen Zinkite überaus ähnlich.

Das Zink kommt auch in regulärer Gleichgewichtslage vor. Zwar erwiesen sich die flächenreichen, rundlichen Zinksublimationen, welche NICKLÈS<sup>1</sup> für Pentagonododekaëder hielt, nach G. ROSE<sup>2</sup> und WILLIAMS-BURTON (l. c.) als Krystallaggregate ohne jede Regelmässigkeit in der äusseren Erscheinung, ähnlich wie nach dem Schmelzen erstarrter Pyromorphit, indess bildet das Zink doch in seinen Legirungen mit Kupfer, als Messing, nach G. ROSE<sup>3</sup>, reguläre Krystallskelette.

In Anbetracht dieser Dimorphie des Zinks, die weiterhin vielleicht noch durch das Bekanntsein einer regulären Zinknatriumlegirung gestützt wird<sup>4</sup>, ist es von Interesse, dieselbe Zweigestaltigkeit auch beim Zinkoxyd wahrzunehmen. Ausser dem hexagonalen System kann man letzterem wie dem Zink auch das reguläre zuschreiben, da ZnO nach den Untersuchungen von A. SJÖGREN und G. LINDSTRÖM<sup>5</sup> als isomorphe Beimischung im regulären Periklas von Nordmark, Wermland, Schweden, vorkommt.

Schliesslich ist für das Zink auch eine tetragonale Gleichgewichtslage anzunehmen möglich, denn die Legirung  $\text{Zn}^{12}\text{Ca}$  krystallisirt, nach G. VOM RATH<sup>6</sup>, quadratisch ( $a:c=1:0,6531$ )

<sup>1</sup> NICKLÈS: Sur la forme cristalline du zinc métallique. Ann. chim. phys. 22. 37. 1848.

<sup>2</sup> G. ROSE: Über angebliche Krystallisation des Zinkes in Formen des regulären Systems. POGGEND. Annal. Bd. 85. 293. 1852.

<sup>3</sup> G. ROSE: Über die Dimorphie des Zinks. POGGEND. Annal. Bd. 107. 448. 1859.

<sup>4</sup> G. ROSE: Vortrag. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Protokoll der Junisitzung 1864. Bd. 16. 360. 1864. Die Legirung enthielt 4% Na.

<sup>5</sup> ANT. SJÖGREN: Mineralogiska notiser. Om Nordmarks-periklasen. Geol. Fören. Förhandl. Bd. 9. 526. 1887.

<sup>6</sup> G. VOM RATH: Mineralogische Notizen. Über eine neue krystallisirte Legirung des Zinks und Calciums. POGGEND. Annal. Bd. 136. 434.



in Gestalt einfacher Pyramiden. In dieser Form ist das Zinkoxyd bislang noch nicht gefunden worden, ebenso wenig wie in rhombischer Gleichgewichtslage, deren das Zink, nach seinen Vereinigungen mit Antimon zu schliessen, vielleicht fähig ist<sup>1</sup>.

Überblickt man die bislang erörterten Verhältnisse, so stellen sich recht ähnliche Umstände bei den angeführten Metallen und ihren Oxyden ein. Bei beiden Substanzgruppen sind hexagonale und reguläre Formen bekannt. Die hexagonalen Metalle und ihre hexagonalen Oxyde der Form RO stehen sich nahe.

Es ist zu erwarten, dass diese Verhältnisse sich auch bei anderen, obigen verwandten Metallen und Oxyden finden. Die Annahme ist gerechtfertigt, indess stellen die Producte der Natur und der Laboratorien die zu erwartende Reihe hexagonaler und regulärer Metalle und ihrer gleichgestaltigen Oxyde noch nicht vollständig dar. Zum Theil treten auch andere Gleichgewichtslagen in den Vordergrund.

Das Eisen hat ein besonderes Interesse, da es in mehrfachen Oxydationsstufen krystallisirt bekannt ist. Das Metall selbst ist längst als regulär erwiesen. Es scheint auch anderer Ausbildung fähig zu sein. Vor allem würde hexagonales Eisen hier interessiren. Vielleicht liegt solches in den chromreichen Legirungen vor, bei denen ER. MALLARD<sup>2</sup> hexagonale Prismen ohne Endflächen beobachtete. Bei einem Gehalt von 65% Cr erwiesen sich die Krystalle MALLARD<sup>3</sup> als rhombisch oder monoklin mit einem Prismenwinkel von 128° 30', ähnlich

1869. Die einfache Pyramide, in der die Substanz erscheint, ist hier als P $\infty$  (101) genommen. In dieser Auffassung ist die Substanz besonders wichtig zum Vergleich mit den Oxyden der Rutilgruppe. Vergl. p. 18 und 19.

<sup>1</sup> Die Annahme rhombischen Zinks würde auf der Auffassung beruhen, dass die Vereinigungen von Antimon und Zink isomorphe Mischungen darstellen. Abgesehen von der Möglichkeit eines Fehlschlusses aus solchen Verhältnissen ist es nicht sicher, dass die in Rede stehenden, rhombischen Substanzen isomorphe Mischungen darstellen. Vergl. C. RAMMELSBERG: Über das Antimonsilber. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd. 16. 618. 1864.

<sup>2</sup> ER. MALLARD: Sur la forme cristalline du ferro-chrôme. Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral. Bd. 11. 304. 1888.

<sup>3</sup> ER. MALLARD: Sur les alliages de fer et de chrôme. Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral. Bd. 12. 425. 1889.

wie nach demselben Beobachter<sup>1</sup> und nach R. BRAUNS<sup>2</sup> auch das Eisenmangan einer hexagonalen (vielleicht pseudohexagonalen) bei hohem Mn-Gehalt, und einer rhombischen Gleichgewichtslage mit einem Prismenwinkel von  $136^{\circ}10'$  bei niedrigem Mn-Gehalt fähig ist. Weiterhin stellen Substanzen, bestehend aus  $\text{FeSn}_5$  bis  $\text{FeSn}_6$ , auch  $\text{Fe}_3\text{Sn}$  und  $\text{FeSn}_2$  nach RAMMELSBERG bezw. LASSAIGNE und NÖLLNER<sup>3</sup> tetragonale Prismen dar. Als Hauptform muss aber beim Eisen die reguläre gelten. Sie findet sich auch wieder beim Eisenoxydul  $\text{FeO}$ . Denn nicht nur liegt im Periklas des Monte Somma reichlich (6 %) dem  $\text{MgO}$  beigemischtes  $\text{FeO}$  vor, auch künstlich das reguläre Eisenoxydul in Oktaëdern herzustellen ist mehrfach gelungen.

Das Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bildet die schönen Krystalle des Eisenglanz. Die Beziehungen dieses Minerals (sowie auch des isomorphen Korunds,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu anderen Oxyden ( $\text{ZnO}$ ) und auch Metallen (Iridosmium) sind öfter erwähnt. Hier ist seine Ähnlichkeit mit der hexagonalen Form des Berylliums, Magnesiums, Cadmiums, Zinks und mithin der vielleicht zu vermuthenden des Eisens selbst von Interesse. Aus den Winkeln

des Eisenglanz . . . . OR (0001) : R (10 $\bar{1}$ 1) =  $122^{\circ}22'56''^4$

und des Zinks . . . . OR (0001) : R (10 $\bar{1}$ 1) =  $122^{\circ}33'24''$

oder noch besser des Berylliums OP (0001) : Kante von P (10 $\bar{1}$ 1) =  $122^{\circ}19'37''$  ergibt sich ohne Weiteres die Möglichkeit eines Vergleichs.

Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , liegt als Magnetit vor. Das Mineral wird, wie bekannt, öfters als Ferrat aufgefasst. Für vorliegende Betrachtung hat zunächst nur die empirische Zusammensetzung Bedeutung. Wie alle Spinelle besitzt der Magnetit reguläre Form wie das Eisen selbst.

<sup>1</sup> ER. MALLARD: Sur la forme cristalline du ferromanganèse. Bull. d. l. soc. minéral. d. France. Bd. 2. 47. 1879.

<sup>2</sup> In B. RATHKE: Über krystallisirtes Ferromangan. LIEBIG's Ann. d. Chem. Bd. 260. 326. 1890.

<sup>3</sup> Vergl. C. RAMMELSBERG: Über einige krystallisirte Zinnhüttenproducte von Schlackenwalde und krystallisirte Legirungen im Allgemeinen. POGGEND. Annal. Bd. 120. 54. 1863.

<sup>4</sup> N. v. KOKSCHAROW: Materialien z. Mineral. Russlands. Bd. 1. 3. 1853.

Das Aluminium ist in seiner Krystallform noch nicht bekannt. Nach seinen Verbindungen als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) und  $\text{ROAl}_2\text{O}_3$  (Spinell und Chrysoberyll) zu urtheilen wird es wohl dem Eisen nahe stehen und sich in die Gruppe der regulär-hexagonalen Metalle einpassen. Somit kann man auch das Aluminiumoxyd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , als Korund, wie es vorhin mit dem Eisenglanz geschehen ist, heranziehen. Der betreffende Winkel ist

$$\text{OR} (0001) : \text{R} (10\bar{1}1) = 122^\circ 25' 31''$$

Unter den Spinellen liegt  $\text{Al}_3\text{O}_4$  nicht vor. Die Vereinigung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{RO}$  z. B.  $\text{MgO}$  ist indess in zahlreichen, regulären Verbindungen vorhanden. Betrachtet man nunmehr auch den Chrysoberyll ( $\text{BeOAl}_2\text{O}_3$ ), so ergibt sich eine Beziehung von besonderem Interesse. Dies Mineral neigt, wie bekannt, sehr zu Zwillingbildungen, welche im Äusseren hexagonalen Gebilden recht ähnlich sind. Besonders die Drillinge des Alexandrit führen recht vollkommen hexagonale Symmetrie vor. Zwar hat man in der üblichen Aufstellung, bei der das herrschende Pinakoid als  $\infty P \infty (100)$  angesehen wird, nicht unmittelbar diesen Eindruck. In der pseudo-hexagonalen Erscheinung liegt aber gewissermaassen die Aufforderung, das in der Zwillingsbildung wie ein regelmässiges Sechseck erscheinende Pinakoid, wie es bei wirklich hexagonalen Krystallen geschehen muss, zur Basis zu machen<sup>1</sup>. Bei der letzteren Stellung nähern sich nun die für gewöhnlich als Domen genommenen Flächen des Zwillingscomplexes stark einem hexagonalen Prisma, und fernerhin stellen die Pyramidenflächen ein scheinbares hexagonales  $P (10\bar{1}1)$  dar. Das nunmehrige Prisma misst  $119^\circ 46' 34''$  statt  $120^\circ$ , weicht also von dem hexagonalen nur um  $0^\circ 13' 26''$  ab. Nimmt man die beim Chrysoberyll nicht seltene Pyramide  $P\check{2} (122)$ <sup>2</sup> als  $P (111)$ , so stellt sich das Axenverhältniss des Minerals auf

$$a : b : c = 0,579956 : 1 : 0,939958$$

In dieser Stellung hat aber der Chrysoberyll,  $\text{BeOAl}_2\text{O}_3$ , eine überraschende Ähnlichkeit in Form und Winkeln mit dem Berylliumoxyd  $\text{BeO}$  und dem Beryllium selbst, über die oben

<sup>1</sup> SCHRAUF hat in seinem Atlas der Krystallformen diese Stellung für die Chrysoberylle gewählt.

<sup>2</sup> Vergl. C. KLEIN: Mineralogische Mittheilungen. Chrysoberyll aus den Smaragdgruben an der Tokowaja. Dies. Jahrb. 1871. 479.



berichtet ist; denn deutet man zum Zwecke des Vergleiches die hexagonale Combination des Berylliumoxydes  $\infty P(10\bar{1}0)$ ,  $P(10\bar{1}1)$ ,  $OP(0001)$  als rhombischen Drilling der Combination  $\infty P(110)$ ,  $P(111)$ ,  $OP(001)$ , ganz nach Art des Chrysoberylls, so hat man

$$a : b : c = 0,577350 : 1 : 0,941354$$

also eine fast erreichte Identität. Den Winkeln nach sind die Verhältnisse

		Differenz
beim Chrysoberyll $BeOAl_2O_3$	$\infty P(110) : \infty P(1\bar{1}0) = 119^\circ 46' 34''$	
„ Berylliumoxyd $BeO$	$\infty P(01\bar{1}0) : \infty P(10\bar{1}0) = 120 \quad 0 \quad 0$	} $0^\circ 13' 26''$
„ Beryllium $Be$	$\infty P(01\bar{1}0) : \infty P(10\bar{1}0) = 120 \quad 0 \quad 0$	
„ Chrysoberyll $BeOAl_2O_3$	$P(111) : OP(001) = 118 \quad 5 \quad 26$	} $0 \quad 6 \quad 56$ bezw.
„ Berylliumoxyd $BeO$	$P(10\bar{1}1) : OP(0001) = 117 \quad 58 \quad 30$	
„ Beryllium $Be$	$P(10\bar{1}1) : OP(0001) = 118 \quad 43 \quad 30$	

Gewiss eine beachtenswerthe Übereinstimmung zwischen einem Metall, einem Oxyd und seinem Aluminat.

Die Metalle Kobalt, Silber, Kupfer, Gold und ihre Oxyde bieten nichts wesentlich Neues. Es herrschen die regulären Gleichgewichtslagen. Kobalt findet sich im regulären Meteoreisen.  $CoO$  ist anscheinend nicht in Krystallen bekannt,  $Co_3O_4$  ist regulär nach Art der Spinelle.  $Ag_2O$  erhielt VOGEL<sup>1</sup> in zierlichen, regulären Krystallskeletten.  $Cu_2O$  bildet das reguläre Rothkupfererz,  $CuO$  den monoklinen (?) Tenorit.

Neue Verhältnisse zeigen sich bei Nickel, Blei, Quecksilber, Mangan, Zinn, Zirkon, Titan, Silicium. Ausser den bereits erwähnten regulären und hexagonalen bzw. pseudo-hexagonalen Gleichgewichtslagen, erlangen unter diesen Metallen, besonders aber ihren Oxyden, auch tetragonale und entsprechende pseudotetragonale Körper Wichtigkeit. Es kommt ganz besonders der Typus der Zinkcalciumlegirung hier in Betracht. Diese Substanz ( $Zn_{12}Ca$ ) wurde von G. VOM RATH<sup>2</sup> als einfache tetragonale Pyramide  $P(111)$  mit  $a : c = 1 : 0,4619$  beschrieben. Macht man die Gestalt zu  $P\infty(101)$ , so erhält man  $a : c = 1 : 0,6531$ , und in dieser Aufstellung ist von dem Körper im Folgenden die Rede. Unter den Oxyden erscheint

<sup>1</sup> H. VOGEL: Über krystallisirtes Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd. POGGEND. Annal. Bd. 118. 145. 1863.

<sup>2</sup> G. VOM RATH: Mineralogische Notizen. Über eine neue krystallisirte Legirung des Zinks und Calciums. POGGEND. Annal. Bd. 136. 434. 1869.

diese Form der Metalle recht reichlich. Seltener ist die Gestalt des tetragonalen  $\alpha$ -Zinns in den Oxyden wieder verkörpert. Bemerkenswerther Weise findet sich bei den Sauerstoffverbindungen der erstere der eben erwähnten tetragonalen Metalltypen dann auch noch in pseudotetragonaler, in Wirklichkeit rhombischer Ausbildung.

Die einzelnen Verhältnisse sind folgende.

Das Nickel ist für sich regulär bekannt und kommt in isomorpher Mischung mit Eisen im Meteoreisen vor.  $\text{NiO}$  ist im Bunsenit dem Metall entsprechend regulär und ist auch öfter künstlich regulär dargestellt. Vielleicht kann man beim Nickel auch der sog. Nickelspeise, BREITHAUP'T's Placodin, Erwähnung thun. J. BRAUN<sup>1</sup>, der letzte Untersucher der eigenthümlichen Substanz, ist geneigt, dieselbe wegen ihrer schwankenden Zusammensetzung für eine isomorphe Mischung zu halten. Die Winkelmessungen führen, wenn man BRAUN's Messungen zu Grunde legt, auf  $a : c = 1 : 1,1250$ , also ohne Weiteres auf den Typus des  $\alpha$ -Zinns (vergl. S. 21).

Das Blei bildet zuweilen deutliche, reguläre Krystalle auch in der Natur<sup>2</sup>. Von seinen Oxyden stellt sich Plattnerit, das Bleidioxyd,  $\text{PbO}_2$ , in Folge seines tetragonalen Systems, seiner Formen und des Verhältnisses seiner Axen  $a : c = 1 : 0,67643$  nach AYRES<sup>3</sup> direct in die Gruppe des Zinnsteins, Rutils u. s. w. Diese Mineralien haben aber die Form des Zinkcalciums unter den Metallen ( $a : c = 1 : 0,6531$ ). Das Bleioxyd,  $\text{PbO}$ , gehört gleichfalls diesem Typus an, jedoch in pseudotetragonaler Entwicklung. Es ist nach NORDENSKIÖLD<sup>4</sup> rhombisch. Macht man bei der Substanz  $\infty\text{P}\infty$  (100), nach welcher  $\text{PbO}$  tafelförmig entwickelt ist, zu  $\text{OP}$  (001), so tritt die pseudotetragonale Form im Äusseren und in den Winkeln gut heraus.

<sup>1</sup> J. BRAUN: Über Nickelspeise (Placodin). Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 3. 421. 1879.

<sup>2</sup> Vergl. bes. A. HAMBERG: Über krystallisirtes Blei von der Grube Harstigen bei Pajsberg in Wermland u. s. w. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 17. 253. 1890. Nach O. LEHMANN kommt Blei vermuthlich auch monoklin vor. Über elektrolytische Krystallisation und die Dimorphie von Blei. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 17. 274. 1890.

<sup>3</sup> AYRES: Privatbeitrag zu DANA: The system of mineralogy. 1892. 239.

<sup>4</sup> A. E. NORDENSKIÖLD: Beitrag zur Kenntniss der Krystallformen einiger Oxyde. POGGEND. Annal. Bd. 114. 612. 1861.

$a : b : c$  wird zu  $0,9764 : 1 : 1,0059$ , also beinahe  $1 : 1 : 1$ . Beim Zinkcalcium ist  $a : a : \frac{2}{3}c = 1 : 1 : 0,97$ . Die Beziehung ist keine erzwungene, wie sich bei der Betrachtung der Rutilgruppe weiter ergeben wird (vergl.  $ZrO_2$ ).

Das Oxyd des regulären Quecksilbers,  $HgO$ , wurde als mit  $PbO$  isomorph angesehen, ist indess nach DES CLOIZEAUX monoklin<sup>1</sup>.

Besonders reich in tetragonaler Entwicklung liegen die Oxyde des Mangans vor. Vom reinen Metall kennt man bislang nicht die Krystallform. In Vereinigung mit Eisen bildet es, wie erwähnt, regelmässig hexagonale (oder pseudo-hexagonale) Säulen und auch rhombische Gestalten  $\infty P(110)$ ,  $\infty P\infty(010)$ , letztere mit einem Prismenwinkel von  $136^\circ 10'$ . Sind die anscheinend hexagonalen Prismen rhombische Combinationen  $\infty P(110)$ ,  $\infty P\infty(010)$ , so hat man hier den bereits weiter oben erwähnten Axenabschnitt  $a = 0,5774$  pseudo-hexagonaler Substanzen, und fasst man das Prisma der manganärmeren Legirungen als  $\infty P\frac{2}{3}(320)$ , so stellt sich auch bei ihnen die Annäherung an diesen Werth mit  $a = 0,6035$  heraus.

Die Oxydationsstufen des Mangans bieten reguläre und tetragonale Formen dar, von denen auch letztere bereits unter den Metallen zu finden sind.

Manganoxydul,  $MnO$ , ist als Manganosit in regulären Krystallen bekannt und auch künstlich in dieser Form dargestellt. Jedoch auch im hexagonalen  $ZnO$  steckt es als isomorphe Beimischung, färbt den natürlichen Zinkit roth und kann in die künstlichen, hexagonalen Zinkoxydkrystalle aufgenommen werden, wie GORGEU<sup>2</sup> bewies, der die Oxydationsstufe des Mangans als  $MnO$  in seinen künstlichen Zinkitkrystallen besonders betont und nachweist.

Manganoxyd,  $Mn_2O_3$ , ist als Braunit tetragonal in pseudoregulären Krystallen bekannt<sup>3</sup>. Von den Metallen ist

<sup>1</sup> DES CLOIZEAUX: Sur la forme clinorhombique de l'oxyde rouge de mercure. *Annal. chim. physique*. Ser. 4. Bd. 20. 201. 1870.

<sup>2</sup> ALEX. GORGEU: Sur la production artificielle de la zincite et de la willémité. *Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral.* Bd. 10. 36. 1887.

<sup>3</sup> M. SCHUSTER (Über das Krystallsystem des Braunites von Jacobsberg. TSCHERMAK's *Min.-petrogr. Mitth.* Bd. 7. 443. 1886) hielt Krystalle dieses Minerals für rhomboëdrisch und isomorph mit Titaneisen.



hier wiederum der Typus des tetragonalen (Zn, Ca) heranzuziehen, bei welchem  $a : \frac{3}{2}c = 1 : 0,97$  ist, während beim Braunit  $a : c = 1 : 0,9924$ .

Mangandioxyd,  $MnO_2$ , liegt im Polianit vor, der nach den Messungen von E. S. DANA und PENFIELD<sup>1</sup> als tetragonal gelten muss. Sein Axenverhältniss hat den überhaupt bei tetragonalen Mineralien nicht seltenen Wert von  $a : c = 1 : 0,6647$ . Für den Polianit gilt hier natürlich das für den Plattnerit,  $PbO_2$ , Gesagte. Auch er zeigt eine Metallform.

Manganoxyduloxyd,  $Mn_3O_4$ , kennt man als Hausmannit. Es ist das dritte tetragonale Mineral der Mangan-sauerstoffverbindungen. Das Mineral gewinnt Interesse durch seine Winkelähnlichkeit mit der nach der regulären und hexagonalen nächst wichtigen Form der Metalle, der tetragonalen Form des Zinns. Letzteres Metall erhielt MILLER<sup>2</sup> auf galvanischem Wege durch Ausscheidung aus einer Lösung von Zinnchlorür in schönen, tetragonalen Krystallen, welche ausser  $\infty P$  (110),  $\infty P \infty$  (100) an Pyramiden  $P$  (111),  $P \infty$  (101),  $3P \infty$  (301) und  $3P$  (331) zeigten. Diese Pyramide  $3P$  (331) wird mit Rücksicht auf das isomorphe Bor besser als  $P$  (111) genommen. Sie ist aber auch die Pyramide des Hausmannits. Man hat

beim Zinn . . . . .  $a : c = 1 : 1,1571$

beim Hausmannit . .  $a : c = 1 : 1,1571$

also dieselben Werthe. Beide Pyramiden sind gekennzeichnet durch den Winkel  $OP$  (001) :  $P$  (111) =  $121^\circ 25' 45''$ . Auch der Hausmannit trägt mithin die Form eines Metalles. Im Übrigen kommt unter den wenigen Flächen des Hausmannits auch die Pyramide  $\frac{1}{3}P$  (113) und auch  $\infty P$  (110) wie beim Zinn vor. Da also die entsprechenden Pyramiden beiden Substanzen gemeinsam sind, ist der Vergleich nicht erkünstelt.

Das eben erwähnte Zinn, Sn, sei gleich hier angeschlossen. TRECHMANN<sup>3</sup> wies nach, dass es ausser der tetragonalen Form

<sup>1</sup> E. S. DANA und S. L. PENFIELD: Über die Krystallform des Polianit. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 14. 166. 1888.

<sup>2</sup> W. H. MILLER: Über die Krystallform des Zinns. POGGEND. Annal. Bd. 58. 660. 1843.

<sup>3</sup> C. O. TRECHMANN: On a probably dimorphous form of tin; and on some crystals found associated with it. Mineral. Magaz. Vol. 3. 186. 1880.

auch eine rhombische giebt, die aber in den Winkelverhältnissen, nicht im Habitus, ersterer sehr nahe steht.  $\alpha$ -Zinn (tetragonal) hat  $a : c = 1 : 0,3857$ ,  $\beta$ -Zinn (rhombisch)  $a : b : c = 0,3874 : 1 : 0,3558$ .

In Vereinigung mit Kupfer kennt man das Zinn weiterhin in regelmässigen sechsseitigen Prismen<sup>1</sup>, mit Fe hingegen wieder in quadratischen Säulen<sup>2</sup>, gleichwie auch mit Gold im tetragonalen System mit den Abmessungen des Zinns<sup>3</sup>.

Zinnoxidul,  $\text{SnO}$ , ist verschiedentlich in regulären Formen beobachtet<sup>4</sup>.

Zinndioxyd,  $\text{SnO}_2$ , bildet die schönen Krystalle des Zinnsteins. Mit seinem Axenverhältniss  $a : c = 1 : 0,6723$  stellt er sich neben den Polianit und es gilt deshalb dasselbe für ihn bezüglich seiner Beziehung zu tetragonalen Metallen.

Von Interesse ist der Trimorphismus des  $\text{SnO}_2$ , das ausser tetragonal auch in hexagonalen Tafeln dargestellt ist<sup>5</sup> und in dieser hexagonalen Form dem Tridymit nahe steht (vergl. diesen), gleichwie auch den hexagonalen Metallen. DAUBRÉE stellte fernerhin  $\text{SnO}_2$  in Form des Brookits dar<sup>6</sup>.

Dem Zinn isomorph ist das Bor, B, dessen tetragonale Krystalle der Combination P (111), 2P (221),  $\infty$ P (110),  $\infty$ P $\infty$  (100) Q. SELLA<sup>7</sup> auf das Axenverhältniss  $a : c = 1 : 0,57619$  führten. Des Isomorphismus mit Zinn wegen nimmt man vielleicht zweckmässig die ausgebildete Pyramide 2P (221) SELLA's zu P (111) und hat dann  $a : c = 1 : 1,1524$ , während beim Zinn  $a : c = 1 : 1,1571$  ist.

<sup>1</sup> W. H. MILLER: Über die Krystallform des Schwefelnickels und anderer Substanzen. POGGEND. Annal. Bd. 36. 475. 1835.

<sup>2</sup> u. <sup>3</sup> Vergl. C. RAMMELSBERG: Über einige krystallisirte Zinnhüttenproducte von Schlackenwalde und krystallisirte Legirungen im Allgemeinen. POGGEND. Annal. Bd. 120. 54. 1863.

<sup>4</sup> Vergl. z. B. A. E. NORDENSKIÖLD: Beitrag zur Kenntniss der Krystallformen einiger Oxyde. POGGEND. Annal. Bd. 114. 612. 1861.

<sup>5</sup> MICHEL-LÉVY et L. BOURGEOIS: Sur les formes cristallines de la zirconie et de l'acide stannique. Bull. d. l. soc. minéral. d. France. Bd. 5. 136. 1882.

<sup>6</sup> A. DAUBRÉE: Recherches sur la production artificielle des quelques espèces minérales, cristallines etc. Compt. rend. Bd. 29. 227. 1849.

<sup>7</sup> Referat in POGGEND. Annal. Bd. 100. 646. 1857 nach Q. SELLA's Abhandlung in d. Mem. d. r. accadem. d. scienze d. Torino. Ser. 2. Bd. 17. 1857.

An das Zinn und das Bor schliessen sich die Elemente Zirkon, Titan, Silicium, von denen ersteres in seinen krystallographischen Verhältnissen noch zu untersuchen ist. Die Sauerstoffverbindungen sind folgende.

Zirkonerde,  $\text{ZrO}_2$ , ist von dem für die Kenntniss der Oxyde sehr verdienten NORDENSKIÖLD als tetragonales Glied der Zinnsteinreihe bestimmt worden (l. c.). Bei dem Körper ist  $a : c = 1 : 1,0061$ , die Stammpyramide ist mithin dem Oktaëder sehr nahe. Bemerkenswerther Weise knüpft sie hiermit an den Braunit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , mit  $a : c = 1 : 0,9924$ , also eine Sauerstoffverbindung eines abweichenden chemischen Typus, direct an. Mit Polianit,  $\text{MnO}_2$ , und Zinnstein,  $\text{SnO}_2$ , ist sie durch die Relation  $\frac{2}{3}c = 0,6707$  verbunden, während bei Polianit  $a : c = 1 : 0,6647$  und beim Zinnstein  $a : c = 1 : 0,6723$  ist. So hat man in der Zirkonerde wiederum eine seltsame Verknüpfung verschieden zusammengesetzter Oxyde. — Wie  $\text{SnO}_2$  kommt auch  $\text{ZrO}_2$  nach MICHEL-LÉVY und BOURGEOIS, ähnlich Tridymit, in hexagonalen Blättchen vor. In neuerer Zeit ist fernerhin  $\text{ZrO}_2$  auch monoklin im Baddeleyit<sup>1</sup> gefunden.

Titan, Ti, ist letzthin regulär beschrieben<sup>2</sup>.

Titanoxyd,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , kennt man nach den Untersuchungen von FRIEDEL und GUÉRIN<sup>3</sup> als dem Eisenglanz isomorphe Verbindung.  $a : c$  beim Eisenglanz  $= 1 : 1,3656$ , beim Titanoxyd  $= 1,3167$ , und man kann letzteres deshalb vielleicht auch im Titaneisen annehmen. Mit diesem steht es in der Form den Metallen der Arsengruppe, deshalb auch denen der Magnesiumgruppe, den Oxyden der Zinkitgruppe und rein äusserlich betrachtet auch den regulären Metallen nahe.

Titandioxyd,  $\text{TiO}_2$ , bildet bekanntermaassen den Rutil, Anatas und Brookit.

Rutil schliesst sich mit seiner bekannten Gestalt ohne

<sup>1</sup> E. HUSSAK: Über Brazilit u. s. w. Dies. Jahrb. 1892. II. 141 und 1893. I. 89. Ferner: L. FLETCHER: On Baddeleyite (native zirconia) etc. Mineral. Magaz. No. 46. 148. 1893.

<sup>2</sup> L. LÉVY: Contribution à l'étude du titane. Annal. chim. phys. Ser. 6. Bd. 25. 433. 1892.

<sup>3</sup> C. FRIEDEL et J. GUÉRIN: Sur quelques combinaisons du titane. Compt. rend. Bd. 82. 509. 1876.



Weiteres den häufigen, tetragonalen Oxyden mit dem Axenverhältniss  $a : c = 1 : 0,65$  ca. an. Bei ihm ist  $a : c = 0,6442$ .

Das Mineral hat also die Form der Zinkcalciumlegirung unter den Metallen ( $a : c = 1 : 0,6531$ ), welche, wie z. B. der Rutil im Binnenthaler Dolomit, als reines  $P\infty$  (101) vorkommt<sup>1</sup>.

Wie der Rutil an die eine, so knüpft der Anatas nun weiter an die andere tetragonale Ausbildung der Metalle, an das tetragonale Zinn an<sup>2</sup>. Beim Anatas hat man zu Folge der oft ausgebildeten, steilen Grundpyramide das ungewöhnliche Verhältniss  $a : c = 1 : 1,7771$ ,  $a : \frac{2}{3}c$  ist  $= 1 : 1,1847$ . Beim tetragonalen Zinn ist  $a : c = 1 : 1,1571$ . Der Vergleich ist wohl kein erzwungener, denn, wie bekannt, kommt die Pyramide  $\frac{2}{3}P$  (223) am Anatas in bedeutender Entwicklung vor.

Als drittes Titandioxyd erscheint der Brookit in bekannter rhombischer Gestalt mit  $a : b : c = 0,8416 : 1 : 0,9444$ . Dem Beobachter der oxydischen Verbindungen und der später zu betrachtenden Sulfide fällt es auf, dass bei den hierher gehörigen rhombischen Substanzen Anklänge an das hexagonale System nicht gerade selten sind. Unter den betrachteten Substanzen war es der Chrysoberyll, welcher dies Verhältniss drastisch aufwies. Das Prisma ist bei letzterem fast 120-gradig, und die Pyramidenneigung stimmt mit der des  $BeO$  (bezw.  $ZnO$ , oder wenn man will,  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Cd$ ,  $(Ir, Os)$ ) überein, wenn man diese hexagonalen Körper rhombisch in ihrem Äusseren deutet. Ähnliches wird sich bei den folgenden Substanzen ergeben. Beim Brookit ist eine Axe auffälliger Weise wieder in der charakteristischen Länge 0,94 vorhanden, und die dritte Axe ist  $\frac{3}{2}$  mal 0,58 (der Länge der kurzen Diagonale in einem rhombischen Prisma von  $120^\circ$ ). Liesse man mithin dem Brookit seine übliche Stellung, fasste

<sup>1</sup> A. KENNGOTT: Die Minerale der Schweiz. 1866. 247.

<sup>2</sup> Beim Rutil ist  $a : c = 0,6442$ . Macht man beim Anatas die sehr steile Pyramide zu  $4P\infty$  (401), so wird bei ihm  $a : c = 0,6283$ . Man erhält so eine Annäherung an den Rutil, indess darf natürlich diese Beziehung keine Veranlassung zur Umdeutung des Anatas geben, welcher, wie oben auseinandergesetzt ist, eine besondere Stellung unter den tetragonalen Oxyden einnimmt und in seiner Form sich dem Zinn anschliesst, wie Rutil dem Zinkcalcium.

aber die jetzige Axe  $a$  als  $\frac{3}{2}$  der ihrer Einheit, so hätte man  $a : b : c = 0,5611 : 1 : 0,9444$ , welche Werthe recht an die des Chrysoberylls  $a : b : c = 0,57996 : 1 : 0,93996$  erinnern. Im Hinblick auf den Tridymit ( $\text{SiO}_2$ ) hat diese Umformung des Axenverhältnisses vielleicht ein Interesse (S. 26). Eine Nöthigung zur Umdeutung des Brookits liegt indess nicht vor. Es ist das erörterte Verhältniss eine Beziehung ohne Anklang an bislang bekannte Formentwicklungen<sup>1</sup>.

Silicium. Man hat es in diesem und in den abgeleiteten Stoffen mit besonders interessanten Substanzen zu thun. Das Element selbst ist im regulären Zustand bekannt. Von oxydischen Verbindungen kommt nur  $\text{SiO}_2$ , Siliciumdioxyd, in Betracht. Es ist eine vielgestaltige Substanz. Sie erinnert in ihren Krystallisationen recht an die möglichen und wirklich beobachteten Modificationen der Metalle, mithin wohl auch des Silicium selbst.

Dass  $\text{SiO}_2$  reguläre Gleichgewichtslage annehmen kann, zeigt der Christobalit, welcher nach ER. MALLARD<sup>2</sup> bei Temperaturen über  $175^\circ$  isotrop erscheint und mithin mit seiner oktaëdrischen Gestalt als reguläres Gebilde gelten muss. Unter  $175^\circ$  ist der Christobalit nach demselben Forscher quadratisch. Die tetragonalen Molecüle haben sich in der Oktaëderform so eingerichtet, dass je eine Normale auf  $\infty O \infty$  (100) als optische Axe erscheint. Somit hat man nunmehr eine quadratische Form vor sich, die in ihrer Axenlänge ganz an den dem  $\text{SiO}_2$  chemisch entsprechenden Polianit,  $\text{MnO}_2$ , oder die Zirkonerde,  $\text{ZrO}_2$ , erinnert, bei denen  $a : \frac{3}{2}c = 1 : 0,9970$  bzw.

<sup>1</sup> Es ist also auf diese Beziehung auch so lange kein ausschlaggebender Werth zu legen, als nicht Ähnlichkeiten in der äusseren Form nachgewiesen werden. Es sei deshalb weiterhin auch nur als Anhang ein eigenthümliches Verhältniss angeführt, welches zwischen Brookit und dem rhombischen Schwefel besteht. Die beobachtete Pyramide 2P (221) des Brookits repräsentirt nämlich die Stammpyramide des Schwefels. Schwefel  $a : b : c = 0,8131 : 1 : 1,9034$ . Brookit  $a : b : 2c = 0,8416 : 1 : 1,8888$ . Die Brookitgestalt stellt mithin ein Element unter den Oxyden dar. Auch diese krystallographische Beziehung, die ja ihre Ursache haben muss, kann wegen der Formverschiedenheiten von Schwefel und Brookit vor der Hand nicht ausgiebig benutzt werden.

<sup>2</sup> ER. MALLARD: Sur la tridymite et la christobalite. Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral. Bd. 13. 161. 1890.

$a : c = 1 : 1,0061$  ist, während bei der oktaëdrischen Gestalt natürlich das Verhältniss  $a : c = 1 : 1$  herrscht, gleichwie beim regulären Silicium selbst.

Hexagonales  $\text{SiO}_2$  hat man im Tridymit vor sich, wenn er bis auf und über  $130^\circ$  erhitzt ist<sup>1</sup>. In diesem Zustand stellt die Substanz eine hexagonale Combination  $OP(0001)$ ,  $P(10\bar{1}1)$ ,  $\infty P(10\bar{1}0)$  dar, welche in auffälligster Weise das System und die Winkelverhältnisse mit den hexagonalen Metallen der Magnesiumgruppe bzw. den ganz ähnlichen der hexagonalen Oxyde der Zinkitgruppe theilt. Folgende Tabelle zeigt dies deutlich:

	$OP(0001) : P(10\bar{1}1)$	$P(10\bar{1}1) : P(01\bar{1}1)$	$a : c$
Iridosmium . . . . .	$118^\circ$	$127^\circ 36' 14''$	$1 : 1,6288^*$
Beryllium . . . . .	$118\ 43' 30''$	$127\ 59\ 16$	$1 : 1,5802$
Magnesium . . . . .	$117\ 51$	$127\ 31\ 32$	$1 : 1,6391$
Cadmium . . . . .	$117\ 37$	$127\ 24\ 16$	$1 : 1,6554$
Berylliumoxyd . . . . .	$117\ 58\ 30$	$127\ 35\ 28$	$1 : 1,6305$
Zinkoxyd . . . . .	$118\ 6$	$127\ 39\ 24$	$1 : 1,6219$
Tridymit . . . . .	$117\ 58\ 30$	$127\ 35\ 28$	$1 : 1,6305$

Tridymit,  $\text{SiO}_2$ , und Berylliumoxyd,  $\text{BeO}$ , stimmen hiernach genau überein.

Unter  $130^\circ$  befindet sich die Tridymitsubstanz, wenn man von Störungen im Verhalten in optischer Hinsicht absieht, im rhombischen System und ist, wie Chrysoberyll, drillingsartig nach  $\infty P(110)$  verzwilligt. Überträgt man die hexagonale Form  $\infty P(10\bar{1}0)$ ,  $P(10\bar{1}1)$ ,  $OP(0001)$  in's Rhombische als Drilling von  $\infty P(110)$ ,  $P(111)$ ,  $OP(001)$  und vergleicht nun mit Chrysoberyll, so hat man in grosser Übereinstimmung in Form und Winkeln:

Chrysoberyll . . . . .	$a : b : c = 0,57996 : 1 : 0,93996$
Tridymit . . . . .	$a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,9414$

Auch der seltene Lutecit<sup>2</sup> erscheint pseudohexagonal. Nach der Beschreibung bildet dies gleichfalls aus  $\text{SiO}_2$  bestehende Mineral hexagonale Pyramiden mit Polkanten von

<sup>1</sup> A. MERIAN: Beobachtungen am Tridymit. Dies. Jahrb. 1884. I. 193. MALLARD stellte die Temperatur der Umwandlung genauer fest.

<sup>2</sup> MICHEL-LÉVY et MUNIER-CHALMAS: Mémoire sur diverses formes affectées par le réseau élémentaire du quartz. Bull. d. l. soc. franc. d. Minéral. Bd. 15. 159. 1892.



$152^{\circ} 34' 30''^1$ . In Bezug auf die Pyramide P (10 $\bar{1}$ 1) des Tridymits entspricht diese Gestalt  $\frac{1}{3}$ P2.

Schliesslich ist als wichtigste Modification von SiO<sub>2</sub> der Quarz anzuführen. Bereits ER. MALLARD kennzeichnet das Verhältniss dieses Minerals zu Tridymit in Bezug auf die Länge der Axe c und betont, dass  $\frac{3}{4}$ c des Tridymits (= 1,087) fast wie c (= 1,010) beim Quarz ist. Vielleicht angebracht erscheint dem Verfasser ein Vergleich in folgender Form. Wie manche Oxyde ohne Weiteres an die Metalle und Oxyde anderer chemischer Natur erinnern, so veranlasst die Rhomboëdernatur der Quarzpyramide den Vergleich des Minerals mit den rhomboëdrischen Gliedern des Eisenglanzes und der Arsen-Gruppe. In Bezug auf R (10 $\bar{1}$ 0) des Arsens und Eisenglanzes wird das Quarzrhomboëder zu  $\frac{3}{4}$ R (30 $\bar{3}$ 4), ein Zeichen, was natürlich nicht zur Benennung des Hauptrhomboëders des wichtigen Minerals gebraucht werden kann, aber den Zusammenhang der Substanzen unter einander klar stellt. Denn nimmt man zum Zwecke des Vergleiches das Rhomboëder des Quarzes für den Augenblick als  $\frac{3}{4}$ R (30 $\bar{3}$ 4) an, so würde dasselbe eine Pyramide P2 (11 $\bar{2}$ 2) des Arsens oder Eisenglanzes gerade abstumpfen. Diese Pyramide P2 (11 $\bar{2}$ 2) stumpft ihrerseits das Rhomboëderpaar  $\pm$ R (10 $\bar{1}$ 1, 01 $\bar{1}$ 1) des Arsens und Eisenglanzes ab und schliesslich steht dies Arsen- und Eisenglanzrhomboëder im selben Verhältniss zur Pyramide P (10 $\bar{1}$ 1) der Metalle der Magnesiumgruppe, der Oxyde der Zinkitgruppe, sowie des Tridymits: es stumpft nämlich die Pyramide dieser Substanzen auch gerade ab. So kann man durch gerade Abstumpfungen von dem Rhomboëder des Quarzes zum Rhomboëder des Arsens und Eisenglanzes und zur Pyramide des Magnesiums, Zinkits mithin auch der nämlichen des Tridymits gelangen, und zwar sind die Beziehungen den Zahlenwerthen nach nicht bloss grobe, sondern sehr nahe, wie nachstehende Tabelle ergibt, welche die Berechnung der gemeinsamen Pyramide  $\frac{4}{3}$ P2 (22 $\bar{4}$ 3) für verschiedene Substanzen als Beispiele der Reihen unter der Annahme von R (10 $\bar{1}$ 1) des Quarzes als  $\frac{3}{4}$ R (30 $\bar{3}$ 4) angiebt.

<sup>1</sup> Die Verf. (l. c.) geben zwar  $127^{\circ} 44'$  an (dies wäre der Winkel des Tridymits); aus dem Fundamentalwinkel der Polkanten (über die Pyramidenspitze hinweg) =  $130^{\circ}$  berechnet sich indess der angegebene Werth.

$\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3):OP(0001)$			Polkante von $\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3)$		
Quarz . . . . .	117°	5' 11"	127°	7' 58"	
{ Arsen . . . . .	118	8 10	127	40 32	
{ Eisenglanz . . . .	118	46 35	128	0 54	
{ Iridosmium . . . .	118	0 0	127	36 14	
{ Beryllium . . . . .	118	43 30	127	59 16	
{ Zinkoxyd . . . . .	118	6	127	39 24	
{ Berylliumoxyd . . .	117	58 30	127	35 28	
{ Eis . . . . .	118	10 20	127	41 40	
{ Tridymit . . . . .	117	58 30	127	35 28	

In die oben stehende Tabelle ist auch das Eis,  $H_2O$ , aufgenommen, welches in seiner hexagonalen Modification System und Winkel mit Magnesium, Beryllium, Zinkit u. s. w. theilt, überdies wie Zinkit hemimorph in Richtung der Axe  $c$  ist. NORDENSKIÖLD<sup>1</sup> beobachtete flächenreiche, ausgezeichnet hemimorphe Schneekrystalle der Combination  $\infty P(110)$ ,  $4P(40\bar{4}1)$ ,  $P(10\bar{1}1)$ ,  $\frac{1}{2}P(10\bar{1}2)$ ,  $OP(0001)$  ( $a:c = 1:1,617$ ). Ausserdem beschreibt der Genannte Eis in Form der Combination dreier rhombischer Pinakoide. Eventuell liegen nach ihm in letzterem Falle tetragonale Formen vor.

Es wären nunmehr noch die Metalle der Arsen-Gruppe und ihre Oxyde zu behandeln. Erstere sind rhomboëdrisch mit einem würfelähnlichen Rhomboëder gefunden worden. Ihre Beziehungen zu den Metallen der Magnesiumreihe, sowie zu den Oxyden der Zinkitreihe und zum Quarz sind im Obigen erwähnt worden. Eine interessante Thatsache ist es, dass nach den Untersuchungen von MUTHMANN<sup>2</sup> auch Schwefel und Selen der rhomboëdrischen Gruppe in metallischen Modificationen angehören. Letzteres steht dem Tellur nach MUTHMANN nahe, und nimmt man das von FRIEDEL<sup>3</sup> gemessene Schwefelrhomboëder als  $\frac{1}{4}R(10\bar{1}4)$ , so wird das Axenverhältniss des Schwefels zu 1,5245. Die Annäherung an das Arsen mit  $a:c = 1:1,4025$  ist ersichtlich. Stärker

<sup>1</sup> A. E. NORDENSKIÖLD: Beitrag zur Kenntniss der Krystallformen einiger Oxyde. POGGEND. Annal. Bd. 114. 612. 1861.

<sup>2</sup> W. MUTHMANN: Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 17. 336. 1890.

<sup>3</sup> C. FRIEDEL: Sur la forme cristalline et sur les propriétés optiques de la nouvelle variété cristallisée du soufre de M. ENGEL. Compt. rend. Bd. 112. 834. 1891.

weichen vom Schwefel Antimon und Wismuth ab.  $OR(0001) : R(10\bar{1}1)$  ist beim Schwefel  $= 119^{\circ} 35' 59''$ , beim Arsen  $121^{\circ} 41' 41''$ , Antimon  $123^{\circ} 11' 48''$ , Wismuth  $123^{\circ} 35' 58''$ ; die Polkante von  $R(10\bar{1}1)$  beim Schwefel  $82^{\circ} 17' 50''$ , beim Arsen  $85^{\circ} 4' 32''$ , Antimon  $87^{\circ} 6' 54''$ , Wismuth  $87^{\circ} 40' 14''$ . Schwefel steht also vom Arsen etwa so weit ab, wie Arsen von Wismuth. Es nähert sich der Schwefel hierdurch in seinem Winkel  $OR(0001) : R(10\bar{1}1)$  dem von  $OP(0001) : P(10\bar{1}1)$  der Metalle vom Typus des Magnesiums.

Ein reguläres System ist bei den gewöhnlich rhomboëdrischen Metallen bei Arsen bemerkt<sup>1</sup>, doch ist die Beobachtung noch weiter zu stützen. Bei den Oxyden der Arsenmetalle hingegen ist die reguläre Ausbildung eine häufige. Es braucht hier nur an die reguläre Arsenikblüthe und den Senarmontit erinnert zu werden. Auch  $Bi_2O_3$  lässt sich regulär (in Tetraëdern) herstellen. Hexagonal, wie sonst häufig Oxyde, liegen  $As_2O_3$  u. s. w. nicht vor, wohl aber rhombisch, bezw. monoklin. Es würde jetzt interessiren zu erfahren, ob auch hier wieder Anklänge an die Formen der Metalle zu erkennen sind.

Claudetit,  $As_2O_3$ , wurde früher für rhombisch gehalten. DES CLOIZEAUX<sup>2</sup> wies durch optische Untersuchungen die monokline Natur der Substanz nach. Zum selben Ergebnisse gelangt auch A. SCHMIDT<sup>3</sup>. Krystalle von Schmöllnitz bilden nach ihm dünne Tafeln nach  $\infty P\infty(010)$  mit pseudorhombischer Begrenzung durch Prismen,  $-P(111)$ , Klinodomen und  $+P(\bar{1}11)$ . Unter den Metallen erscheint das nach TRECHMANN rhombische Zinn in ganz ähnlicher Weise. Die grosse Übereinstimmung in den Winkeln, ausser der im Habitus, wird durch folgende Zusammenstellung gezeigt. SCHMIDT's und TRECHMANN's Winkel sind

<sup>1</sup> G. ROSE: Über die Isomorphie von Schwefel und Arsenik. *POGGEND. Annal.* Bd. 76. 75. 1849. Die Modification des Arsens als Arsenolamprit ist in ihrer Form nicht bekannt. Vergl. C. HINTZE: Über Arsenolamprit. *Zeitschr. f. Krystallogr.* Bd. 11. 606. 1886.

<sup>2</sup> DES CLOIZEAUX: Note sur la forme clinorhombique et les caractères optiques de l'acide arsénieux prismatique. *Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral.* Bd. 10. 303. 1887.

<sup>3</sup> A. SCHMIDT: Claudetitkrystalle von Szomolnok. *Zeitschr. f. Krystallogr.* Bd. 14. 575. 1888.



beim $\beta$ -Zinn . .	$\infty P : \infty P\infty = 110 : 010 = 111^\circ 10' 30''$	nach TRECHMANN
„ Claudetit. $\infty P : \infty P\infty = 110 : 010 = 111^\circ 57' 2''$		„ A. SCHMIDT
„ $\beta$ -Zinn . .	$P : \infty P\infty = 111 : 010 = 104^\circ 41'$	„ TRECHMANN
„ Claudetit. $-P : \infty P\infty = 111 : 010 = 104^\circ 12'$		„ A. SCHMIDT

Im Axenverhältniss drücken sich die Verhältnisse folgendermaassen aus:

$$\beta\text{-Zinn} . . . a : b : c = 0,3874 : 1 : 0,3558$$

$$\text{Claudetit} . . a : b : c = 0,4040 : 1 : 0,3445, \beta = 86^\circ 2' 56''$$

Abgesehen von der Systemverschiedenheit ist die Ähnlichkeit gut zu erkennen. Rhombisch wie  $\beta$ -Zinn und mit seinen Winkeln liegt nun aber der

Valentinit,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , vor. Das von LASPEYRES<sup>1</sup> aufgestellte mittlere Axenverhältniss der Valentinite von Bräunsdorf, Przibram und Constantine lässt die Ähnlichkeit der Krystalle mit dem Zinn ohne Weiteres hervortreten.

$$\beta\text{-Zinn} . . . . . a : b : c = 0,3874 : 1 : 0,3558$$

$$\text{Valentinit} . . . a : b : c = 0,3911 : 1 : 0,3367$$

Auch die Tafelform nach  $\infty P\infty$  findet sich bei manchen Valentiniten wie beim  $\beta$ -Zinn.

Das rhombische Wismuthoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , konnte von NORDENSKIÖLD wenigstens angenähert gemessen werden (l. c.). Die prismatisch entwickelte Substanz lieferte  $a : b : c = 0,8165 : 1 : 1,0640$ , welches Verhältniss, um Einklang mit dem von  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zu erreichen, mit Recht umgeformt werden kann in  $0,4082 : 1 : 0,3547$  und mithin gleichfalls dem des rhombischen Zinnmetalls nahe steht.

Überblickt man die behandelten Oxyde, so ist des öfteren, worauf hier besonders aufmerksam gemacht werden sollte, eine nahe Verwandtschaft zu den Metallen zu erkennen. Zuweilen haben die Oxyde die nämliche Form wie ihre zugehörigen Metalle, oder sie können doch leicht aus deren Gestalt abgeleitet werden. In anderen Fällen repräsentiren die Oxyde nicht die Form ihrer eigenen, indess solche anderer Metalle, haben also wieder eine Gestalt, wie sie bei den Metallen überhaupt als Krystalltypus vorkommt, und bezeichnenderweise zeigen die verschiedenartigsten Sauerstoffverbindungen, solche von der Formel  $\text{RO}$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  und  $\text{R}_3\text{O}_4$ , diese Formverwandtschaften mit den metallischen und metalloïdischen Elementen.

<sup>1</sup> H. LASPEYRES: Mineralogische Bemerkungen. Krystallographische Untersuchungen am Valentinit. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 9. 162. 1884.

## II. Metalle und ihre Sulfide.

Sulfide und Oxyde stehen oft in naher Beziehung zu einander. Manche sind sichtlich mit einander gleichgestaltig, wie z. B. Zinkit und Würtzit, bei anderen chemisch zusammengehörigen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen weist wenigstens eine Hauptzone grosse Ähnlichkeiten auf, in anderen Zonen weichen die Winkel stärker von einander ab. Verfasser\* hat s. Zt. auf solche Verhältnisse hingewiesen, und es kann deshalb auf die betreffende Erörterung hier Bezug genommen werden. Es geht aus diesen Verhältnissen hervor, dass auch zwischen Sulfiden und Metallen ähnliche Beziehungen bestehen, wie zwischen Oxyden und Metallen. Auch bei den Sulfiden finden sich charakteristische Krystalltypen der Metalle wieder. Zu Anfang sind die regulären und anscheinend holoëdrisch hexagonalen Gestalten zu betrachten. Es betrifft dies zunächst  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}^{**}$ ,  $\text{FeS}^{***}$ ,  $\text{MnS}$ , welche sämtlich regulär und hexagonal ausgebildet vorkommen und in der hexagonalen Form den Oxyden der Zinkitgruppe und damit den Metallen der Magnesiumgruppe nahe stehen. Es kann hier auch gleich der entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen Erwähnung gethan werden, von denen Arsennickel,  $\text{NiAs}$ , wie Antimonnickel,  $\text{NiSb}$ , demselben Typus wie der Zinkit anzugehören scheinen. Folgende kleine Tabelle kennzeichnet die Verwandtschaft der in Rede stehenden Körper mit den Oxyden und Metallen.

---

\* F. RINNE: Über morphotropische Beziehungen zwischen anorganischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd. 42. 62. 1890.

\*\*  $\text{CdS}$  besitzt auch eine monokline Gleichgewichtslage nach P. GROTH. Vergl. N. v. KLOBUKOW: Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfides. Journ. f. prakt. Chemie Bd. 39. 412. 1889 und R. LORENZ: Mineralsynthetische Versuche. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1891. 1501. Nach J. MARGOTTET (Sur quelques séléniures et tellurures métalliques. Compt. rend. Bd. 84. 1293. 1877) krystallisiren  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{ZnSe}$  wie  $\text{CdTe}$  regulär. Bei  $\text{CdSe}$  wurde Doppelbrechung festgestellt.

\*\*\* Die Formel des Magnetkies ist bekanntlich noch nicht sicher gestellt. E. WEINSCHENK (Beiträge zur Mineralsynthese, Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 17. 486. 1890) stellte  $\text{FeS}$  (Troilit) in hexagonalen Tafeln der Combination OP (0001), P (10 $\bar{1}$ 1) dar.

	OP (0001):P (10 $\bar{1}$ 1)	a : c
Magnesium Mg . . . . .	117° 51'	1 : 1,6391
Zinkoxyd ZnO . . . . .	118 6	1 : 1,6219
Würtzit ZnS . . . . .	118 25	1 : 1,6006
Greenockit CdS . . . . .	118 6 5"	1 : 1,6218
Magnetkies FeS (?) . . . .	117 41 25	1 : 1,6502
Arsennickel NiAs . . . . .	117 51 11	1 : 1,6389
Antimonnickel NiSb . . . .	116 41 55	1 : 1,7220

Hexagonales MnS kennt man als isomorphe Beimischung im Erythrozinke.

Unter den Sauerstoffverbindungen findet sich im Chrysoberyll ein Mineral, welches in rhombischer Entwicklung vorliegt, aber eine ausserordentliche Annäherung an die hexagonalen Metalle von holoëdrischem Habitus besitzt. Bemerkenswerther Weise findet sich das Gleiche und Ähnliches bei den Sulfiden, besonders in der Kupferglanzgruppe. Es gehören hierher Kupferglanz, Silberkupferglanz, vielleicht auch Antimon-silber. Die Metalle selbst, welche hier mit Schwefel verbunden erscheinen, sind regulär in ihrer gewöhnlichen Ausbildung. Wie nun aber der Dimorphismus der Metalle als reguläre und hexagonale Körper überhaupt nicht unwahrscheinlich ist, wird derselbe für Kupfer durch eine Legirung von Kupfer und Zinn, die in regelmässigen, sechsseitigen Prismen erscheint<sup>1</sup>, vielleicht noch wahrscheinlicher gemacht, wenn es überhaupt erlaubt ist, aus der Gestalt isomorpher Mischungen auf die Gestalt der Componenten zu schliessen. Als Typus der hexagonalen Metallgestalt kann man z. B. hier das Iridosmium anführen, dem ja auch die übrigen hexagonalen Metalle äusserst nahe stehen. Es ist nun für die vorliegende Betrachtung von grossem Interesse, die Mineralien der Kupferglanzgruppe so ausserordentlich an das hexagonale System erinnern zu sehen, wie sie es, wie bekannt, in Form und Winkelverhältnissen und durch Zwillingsbildungen thun. Das Mittel aus den Axenverhältnissen von Kupferglanz ( $a : b : c = 0,5822 : 1 : 0,9709$ ) und Silberkupferglanz ( $a : b : c = 0,5820 : 1 : 0,9206$ ) ist

$$a : b : c = 0,5821 : 1 : 0,9457$$

<sup>1</sup> W. H. MILLER: Über die Krystallform des Schwefelnickels und anderer Substanzen. POGGEND. Annal. Bd. 36. 475. 1835.



Deutet man das Iridosmium zum Vergleich der Gestalt nach rhombisch, so hat man

$$a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,9404$$

Ähnlich ist beim Chrysoberyll

$$a : b : c = 0,579956 : 1 : 0,939958$$

Gewiss eine nicht zufällige Übereinstimmung. Der Vergleich ist kein erzwungener, da er unmittelbar durch die Form der Sulfide gegeben ist, gerade so wie es beim Chrysoberyll, der dasselbe Axenverhältniss und die nämliche Form hat wie die genannten Sulfide, der Fall war (S. 17).

Man erkennt, dass recht verschiedene der zu besprechenden Substanzen die nämliche Form haben, und es ist deshalb wegen der Ähnlichkeit, die das Antimonsilber mit dem Kupferglanz hat, nicht durchaus geboten, es für eine dem Kupferglanz chemisch analog zusammengesetzte Verbindung zu halten. Da die wechselnde chemische Zusammensetzung dieses Minerals zunächst auf eine isomorphe Mischung von Ag und Sb hindeutet, ist die gegentheilige Annahme, im Antimonsilber stets eine chemische Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Sb}$  zu haben, die durch Beimengungen verunreinigt sei, möglich, sie muss aber wohl noch gestützt werden. Des öfteren ist, besonders durch RAMELSBERG, darauf hingewiesen, dass auch isomorphe Mischungen gern bestimmte Proportionen der Componenten innehalten. —

Dass weiterhin die Substanzen der Kupferglanzgruppe auch regulär vorkommen, entspricht ganz dem Verhalten der übrigen Sulfide wie der Oxyde. Sonach findet man unter den Sulfiden ausser der regulären Gleichgewichtslage auch die holoëdrisch hexagonale der Metalle und die pseudohexagonale der Oxyde nach Form und Winkeln wieder.

Weiterhin erscheint nun die rhomboëdrische Gruppe des Arsens unter den Metallen bei den Sulfiden im Beyrichit und Millerit, beide  $\text{NiS}$ . Nach der sehr interessanten Untersuchung von LASPEYRES<sup>1</sup> stehen diese beiden Substanzen in

<sup>1</sup> H. LASPEYRES: Beyrichit von der Grube Lammerichskaule bei Altenkirchen im Siegen'schen. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 20. 535. 1892. Aus der rhomboëdrischen Natur des Millerits,  $\text{NiS}$ , folgt natürlich noch nicht die der chemisch verwandten Substanzen  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  u. s. w. Sie haben, wie oben gezeigt ist, die Form der hexagonal holoëdrisch erscheinenden Metalle Mg, Be, Cd, während der Millerit (Beyrichit) die des rhomboëdrischen Arsens hat.

demselben Verhältniss zu einander, wie Augit zu Uralit. Von dem Genannten wurde die rhomboëdrische Natur der Krystalle nachgewiesen. Sie zeigten  $\infty P_2$  (1120),  $\infty R$  (1010),  $\infty P_{\frac{5}{4}}$  (4150),  $R$  (1011),  $-\frac{1}{2}R$  (0112). Als mittleres Axenverhältniss ergab sich  $a : c = 1 : 0,3277$ . Es ist wohl nicht unzulässig, das flache Rhomboëder als  $\frac{1}{4}R$  (1014) zu nehmen, wie es ja auch sonst nicht als  $R$  (1011) gedeutet wird. Dann wird  $a : c = 1 : 1,3108$ , während beim Wismuth  $c = 1,3035$ , beim Arsen  $c = 1,4025$ , beim Antimon  $c = 1,3236$  und beim Tellur  $c = 1,3298$  ist.

Eine andere Gruppe unter den Sulfiden, deren Repräsentant das Schwefelquecksilber,  $HgS$ , ist, stellt unter den Schwefelverbindungen die Form des Quarzes unter den Oxyden dar. In regulärer Form, entsprechend erhitztem Christobalit, kennt man  $HgS$  wie auch  $HgSe$  als Metacinnabarit und Tiemannit. Hexagonal liegt  $HgS$  im Zinnober vor. Bei letzterem ist:

$$\begin{aligned} OR (0001) : R (10\bar{1}1) &= 127^\circ 5' 45''^1 \\ a : c &= 1 : 1,14527 \end{aligned}$$

Es sind diese Zahlen wohl vergleichbar mit denen des auch tetartoëdrischen Quarz,  $SiO_2$ , bei welchem man hat

$$\begin{aligned} OR (0001) : R (10\bar{1}1) &= 128^\circ 13'. \text{ Differenz } 1^\circ 7' 15'' \\ a : c &= 1 : 1,09997. \end{aligned}$$

Der Covellin,  $CuS$ , wird von P. GROTH<sup>2</sup> mit dem Zinnober zu einer Gruppe vereinigt. Seine entsprechenden Winkel sind

$$\begin{aligned} OR (0001) : R (10\bar{1}1) &= 127^\circ 3' 50'' \\ a : c &= 1 : 1,1466 \end{aligned}$$

Weiterhin hat man unter den Sulfiden auch eine tetragonale Form, die durch Kupferkies,  $Cu_2SFe_2S_3$ , dargestellt wird.

Er hat in seiner oktaëderähnlichen Gestalt mit  $OP (001) : P (111) = 125^\circ 39' 26''$  und  $a : c = 1 : 0,9856$  unter den Oxyden seinen Formverwandten beim Braunit,  $Mn_2O_3$ , ( $a : c = 1 : 0,9924$ ), bei der Zirkonerde,  $ZrO_2$  ( $a : c = 1 : 1,0061$ ), dem Rutil,  $TiO_2$  ( $a : \frac{3}{2}c = 1 : 0,9663$ ) u. s. w., unter den Metallen beim Zinkcalcium ( $a : \frac{3}{2}c = 1 : 0,9796$ ).

<sup>1</sup> Vergl. N. v. KOKSCHAROW: Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. 6. 257. 1870.

<sup>2</sup> P. GROTH: Tabellarische Übersicht der Mineralien. 1889. 24.

Von den Sulfiden seien auch noch der Antimonglanz,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , Wismuthglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , und das Auripigment,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , erwähnt. Ihre Beziehungen zu den entsprechenden Oxyden hat Verfasser s. Zt. (l. c.) erörtert. Hier ist noch auf ihre starke Annäherung an das tetragonale, ja selbst reguläre System hinzuweisen, die besonders beim Antimonglanz im Axenverhältniss und auch zuweilen in der Form heraustritt. Beim Antimonglanz ist  $a : b : c = 0,9926 : 1 : 1,0179$ .  $P(111) : P(11\bar{1})$  hat einen Winkel von  $110^\circ 37' 36''$ , das Oktaëder  $109^\circ 28' 16''$ . Wie also der Kupferglanz die äussere Form der hexagonalen Metalle vom Magnesiumtypus aufweist, indess aus rhombischem Material besteht, so ist hier vergleichbar das Verhältniss des Antimonglanzes zum tetragonalen System der Metalle vom Typus des Zinkcalciums. Das tetragonale Zinkcalcium hat  $a : a : \frac{3}{2}c = 1 : 1 : 0,9796$ , Antimonglanz  $a : b : c = 0,9926 : 1 : 1,0179$ .

Als Anhang an die Sulfide seien noch die Markasit-mineralien angeführt. Diese Gruppe steht in gewisser Beziehung zum hexagonalen System, wenngleich dies bei der üblichen Aufstellung nicht ohne Weiteres heraustritt. Lässt man sich von der äusseren Form leiten, so geben besonders Zwillinge und noch besser Drillinge, wie sie beim Arsenkies beobachtet sind, Winke für die Erkennung der hier vorhandenen Anklänge. Der Arsenkies von Weiler bildet, wie bekannt, Krystallgruppen, welche ganz an die Schneekrystalskelette erinnern. Die sechsstrahligen Sterne sind Drillinge nach  $P\infty(101)$ . Macht man, der Analogie zum hexagonalen System deshalb entsprechend,  $\infty P\infty(010)$  zur Basis, so wird  $P\infty(101)$  zum Prisma, welches sich dem hexagonalen mehr oder minder stark nähert. Statt  $120^\circ$  hat man beim Arsenkies  $120^\circ 38'$ , beim Arseneisen  $123^\circ 2' 40''$ , beim Markasit aber nur  $116^\circ 20'$ . Der Arsenkies nähert sich somit am meisten den Verhältnissen des hexagonalen Systems, und auch gerade bei ihm machen Drillingsbildungen diese Beziehung am deutlichsten. Der Markasit weicht schon recht beträchtlich vom  $120^\circ$ -gradigen Prisma ab, und bezüglich der Axe c, welche beim Kupferglanz noch die Länge wie bei den hexagonalen Metallen hat, sind die Abweichungen noch beträchtlicher. Während sie beim Magnesium, dem Vertreter der hexagonalen Metalle,



0,9463 ausmacht, ist sie beim Arsenkies = 0,8417, beim Arseneisen = 0,8110, beim Markasit = 0,8103.

Man erkennt, dass die Markasitgruppe zu den hexagonalen Metallen engere Beziehungen nur in einer Zone hat.

Fester, wenigstens den Zahlenwerthen nach, ist der Zusammenhang der Substanzen, besonders des Markasits, des schwefelreichen Sulfids, mit dem rhombischen Schwefel: Die Aufstellung des letzteren Minerals, wie sie allgemein angenommen ist, ist wohl eine willkürliche. Es ist deshalb zum Zwecke des Vergleichs<sup>1</sup> vollkommen erlaubt, die steile Pyramide  $P(111)$  des Schwefels zu einer flachen durch Vertauschen von Axe  $a$  und  $c$  zu machen, und ebenso kann man zum Zwecke des Vergleichs die am Schwefel so häufige Pyramide  $\frac{1}{3}P(113)$  zur Stammpyramide machen. Geschieht dies, wodurch die Combination  $OP(001)$ ,  $\frac{1}{3}P(113)$ ,  $P(111)$ ,  $P\infty(011)$ ,  $\infty P(110)$  zu  $\infty P\infty(100)$ ,  $P(111)$ ,  $P\check{3}(133)$ ,  $\infty P\check{3}(130)$ ,  $P\infty(011)$  wird, so ist leicht folgender Vergleich zu machen:

Schwefel . . . . .	0,6345 : 1 : 0,8131
Markasit . . . . .	0,6208 : 1 : 0,8103
Arseneisen . . . . .	0,5425 : 1 : 0,8110
Arsenkies . . . . .	0,5700 : 1 : 0,8417

Die Ähnlichkeit der Stammpyramiden von Markasit und Schwefel ist so gross, dass in Anbetracht der früher erörterten Verhältnisse man nicht gern den „Zufall“ zur Erklärung in Anspruch nehmen möchte, obwohl in diesem Falle die Formbetrachtung der betreffenden Mineralien den Vergleich nicht unterstützt, sodass immerhin die Verhältnisse verwickelter als bei anderen erörterten Fällen liegen.

Die Schwefelkiesgruppe bildet die bekannte reguläre Form der besprochenen Verbindungen  $RQ_2$ .

Überblickt man nunmehr einmal kurz die erwähnten Sulfide, so findet man bei ihnen die Gruppen vertreten, die auch bei den Metallen wie bei den Oxyden vorkommen.

Zahlreich sind die regulären Entwicklungen. Hexagonal mit holoëdrischem Äusseren, entsprechend der Magnesium-

<sup>1</sup> Eine Umstellung eines einheitlich von den Mineralogen orientirten Minerals empfiehlt sich schon aus praktischen Gründen nur in den dringendsten Fällen. Die oben gemachten Veränderungen der Orientirung dienen nur den Zwecken des Vergleichs und sind keine Vorschläge zur Umstellung.

gruppe unter den Metallen und mit denselben Winkeln, ist die Reihe der an den Greenockit sich schliessenden Mineralien. Pseudohexagonal, rhombisch, aber mit den Winkeln der Magnesiumgruppe ist, wie unter den Oxyden der Chrysoberyll, hier die Familie des Kupferglanz, in einer Zone auch die Arsenkiesgruppe, die aber auch (den Winkeln nach) als Repräsentant des rhombischen Schwefels unter den Sulfiden gedacht werden kann. Den rhomboëdrischen Metallen nahestehend finden sich der Beyrichit (Millerit), sowie Zinnober und Covellin, letztere dem Quarz unter den Oxyden entsprechend, und auch die tetragonale Form, wie sie unter den Metallen durch die Zinkcalciumlegierung dargestellt wird, fehlt unter den Schwefelverbindungen nicht, wie das glatte Verhältniss zwischen ersterer Substanz und dem Kupferkies zeigt. Pseudotetragonal, rhombisch, aber mit den Winkeln des Zinkcalciums, ist der Antimonglanz, wie der Kupferglanz pseudohexagonal. Unbekümmert um den besonderen chemischen Typus stellt sich also die gleiche oder eine leicht ableitbare Form bei den recht verschiedenen Körpern ein, von denen manche, wie bekannt, selbst als Salze aufgefasst werden können.

### III. Metalle und ihre Hydroxyde.

Die Metallhydroxyde sind bislang nur in unvollkommener Reihe bekannt. Nach dem vorliegenden Material lässt sich indess erkennen, dass sie, einer zweifachen Entwicklung fähig, dem hexagonal-rhomboëdrischen und auch dem rhombischen System angehören. Beide Arten der Ausbildung haben Beziehungen zu den Metallen.

Rhomboëdrisch sind  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Brucit und  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  als Pyrochroit.

Pyrochroit,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , beschrieb FLINK von Pajsberg in Schweden<sup>1</sup>. Er giebt  $\text{OR}(0001) : \text{R}(10\bar{1}1)$  zu  $121^\circ 44' 30''$  an.  $a : c = 1 : 1,3999$ . Beim Zink ist  $\text{OR}(0001) : \text{R}(10\bar{1}1) = 122^\circ 33' 24''$  und  $a : c = 1 : 1,3564$ . Ähnliche Winkel geben die, wie Brucit, rhomboëdrischen Substanzen As, Sb, Bi. Auch

<sup>1</sup> G. FLINK: Mineralogiska Notiser. Bihang t. k. Svenska Vet. Akad. Handl. Bd. 12. Afd. II. No. 2. 12.

die künstliche Darstellung des Manganhydroxyds<sup>1</sup> ergab hexagonale, platte Prismen.

Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , hat bei deutlich rhomboëdrischer Entwicklung  $\text{OR}(0001) : \text{R}(10\bar{1}1) = 119^\circ 39' 34''$  und  $a : c = 1 : 1,5208$ . Das Mineral weicht mithin von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  in seiner Form um einige Grade ab und entfernt sich somit auch von den rhomboëdrischen Metallen mit Ausnahme des metallischen Schwefels, bei dem  $\text{OR}(0001) : \text{R}(10\bar{1}1) = 119^\circ 35' 59''$  ist, und dessen Form der Brucit mithin theilt. In künstlicher Darstellung ist  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gleichfalls hexagonal<sup>2</sup>.

An entsprechenden hexagonalen Hydroxyden hat man ferner erhalten  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ <sup>3</sup>,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ <sup>4</sup>, doch liegen Messungen an ihnen nicht vor. Von besonderem Interesse ist der Zinkhydroxyd,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , weil es den Dimorphismus der hierhergehörigen Substanzen beweist. Es liegt hexagonal und rhombisch vor. In ersterer Gleichgewichtslage stellte es WEINSCHENK<sup>5</sup> in dünnen, sechseitigen, optisch einaxigen Täfelchen dar. Rhombisch wurde es u. a. von J. MOREL<sup>6</sup> zumeist in Combinationen eines Prismas mit einem Brachydoma erhalten. Macht man das fast 120gradige Doma zum Prisma, so erinnert dies Hydroxyd an die früher erwähnten Sulfide und Oxyde pseudohexagonaler Gestalt bezw. an die hexagonalen Metalle der Magnesiumgruppe. Es ist  $a : b : \frac{2}{3}c = 0,5793 : 1 : 0,9072$ , bei dem letzteren  $a : b : c$  etwa  $= 0,58 : 1 : 0,94$ . Rhombisch krystallisirt nach A. DE SCHULTEN auch  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , doch fehlen noch Messungen an der Substanz.

<sup>1</sup> A. DE SCHULTEN: Reproduction artificielle de la Pyrochroite (hydrate manganeux cristallisé). Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral. Bd. 10. 326. 1887.

<sup>2</sup> A. DE SCHULTEN: Sur la production de l'hydrate de magnésium cristallisé (brucite artificielle) et de l'hydrate de cadmium cristallisé. Compt. rend. Bd. 101. 72. 1885.

<sup>3</sup> Ebenda.

<sup>4</sup> A. DE SCHULTEN: Sur la production des hydrates cobalteux et ferreux cristallisés. Compt. rend. Bd. 109. 266. 1889.

<sup>5</sup> E. WEINSCHENK: Beiträge zur Mineralsynthese. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 17. 486. 1890.

<sup>6</sup> J. MOREL: Sur la forme cristalline de l'oxide de zinc hydraté. Bull. d. l. soc. franç. d. Minéral. Bd. 15. 9. 1892. Auch  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ist nach A. DE SCHULTEN (Anmerkung<sup>3</sup>) rhombisch. Winkelmessungen liegen bei letzterem Hydrat nicht vor.



## IV. Metalle und ihre Halogenverbindungen.

Unter den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Fluoriden der Metalle findet man dieselben Krystalltypen wie unter den Hydroxyden, Sulfiden, Oxyden und Metallen selbst wieder.

Reguläre hierhergehörige Verbindungen sind bekanntermaassen sehr häufig. Es braucht nur an NaCl, KCl, AgCl, AgBr, CaF<sub>2</sub> erinnert zu werden.

Unter den hexagonalen findet man die beiden Reihen wieder, welche bei den Metallen als die des Magnesiums und die des Arsens hingestellt wurden, die erstere mit hexagonalen Substanzen von holoëdrischem Aussehen, mit  $a : c = 1 : 1,63$ , die letztere mit Gliedern von ausgesprochen rhomboëdrischem Typus, mit  $a : c = 1 : 1,38$ , beide aufeinander leicht zurückführbar, da R (10 $\bar{1}$ 1) der letzteren Gruppe P (10 $\bar{1}$ 1) der ersteren gerade abstumpft.

Unter den Halogenverbindungen gehört zur ersten Abtheilung das Jodsilber, AgJ, dessen Ähnlichkeit mit Greenockit, Zinkit bekanntlich des öfteren betont ist. Es ist hexagonal, ausgezeichnet hemimorph, wie letztere. Es sei hier z. B. mit Iridosmium verglichen.

Iridosmium OP (0001) : P (10 $\bar{1}$ 1) = 118° 0' , P (10 $\bar{1}$ 1) : P (01 $\bar{1}$ 1) = 127° 36' 14''  
Jodsilber . OP (0001) : P (10 $\bar{1}$ 1) = 117° 50' 55'', P (10 $\bar{1}$ 1) : P (01 $\bar{1}$ 1) = 127° 31' 30''

Noch ähnlicher ist aus derselben Reihe das Magnesium mit OP (0001) : P (10 $\bar{1}$ 1) = 117° 51'. Die Abmessungen beider Körper sind also ident. Beryllium hat für denselben Winkel 118° 43' 30''. Unter den Oxyden beträgt der entsprechende Winkel z. B. bei Zinkit 118° 6', bei BeO 117° 58' 30'', beim Tridymit 117° 58' 30'', sodass also z. B. auch Tridymit und Jodsilber in System, Form und Winkeln ident sind. (Die gross entwickelte Pyramide 2P (20 $\bar{2}$ 1) des Jodsilbers ist hier als P (10 $\bar{1}$ 1) genommen.) Unter den Sulfiden, Arseniden u. s. w. hat z. B. NiAs den Winkel OP (0001) : P (10 $\bar{1}$ 1) = 117° 51' 11''.

Denselben Formentypus gehören an das Jodcadmium, CdJ<sub>2</sub>, mit  $a : c = 1 : 1,5940$ , das Bleijodid, PbJ<sub>2</sub>, mit  $a : c = 1 : 1,6758$ . Beide Substanzen stellen nach NORDENSKIÖLD<sup>1</sup> sechsseitige, hexagonale Blättchen mit Pyramiden dar.

<sup>1</sup> A. E. NORDENSKIÖLD: Kristallografiska Bidrag. Bihang t. k. Svenska Vet. Akad. Handl. Bd. 2. No. 2. 1874.

Von besonderem Interesse ist hier noch der Dimorphismus des Jodsilbers, welches nach O. LEHMANN<sup>1</sup>, MALLARD und LE CHATELIER<sup>2</sup> auch regulär herzustellen ist und aus dem hexagonalen durch Erhitzen auf 146° zu erhalten ist.

Den pseudohexagonalen Formentypus, wie ihn unter den Oxyden der Chrysoberyll, unter den Sulfiden die Kupferglanzgruppe darstellt, sucht man unter den Halogenverbindungen nicht vergebens.

Das Antimonjodür,  $\text{SbJ}_3$ , das nach COOKE<sup>3</sup> ausser im rhomboëdrischen auch im rhombischen (und monoklinen) Zustande künstlich erhalten werden kann, bildet in seinen rhombischen Krystallen Tafeln mit Winkeln von 120°, aber auch mit solchen von 98°<sup>4</sup>. Nimmt man die Tafeln als nach OP (001) ausgebildet und im ersten Falle als begrenzt von  $\infty\text{P}$  (110), so wird die Form im zweiten OP (001);  $\infty\text{P}\tilde{2}$  (120). Die rhombischen Krystalle lassen sich nun, wie COOKE gezeigt hat, in eine hexagonale Modification durch Erhitzen auf 114° überführen, und in der That stellt sich die optische Axe senkrecht auf die frühere, pseudohexagonale Basis der rhombischen Krystalle, ein unterstützender Umstand mehr für die Berechtigung von den Beziehungen der rhombischen Krystalle zum hexagonalen System zu sprechen. In der Farbenänderung der Substanz aus Gelb in Roth äussert sich die vollzogene Umstellung in drastischer Weise.

<sup>1</sup> O. LEHMANN: Über das Wachsthum der Krystalle. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 1. 492. 1877. Auch Molecularphysik I. 165.

<sup>2</sup> MALLARD et LE CHATELIER: Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent. Bull. d. l. soc. minéral. de France. Bd. 6. 181. 1883.

<sup>3</sup> Jos. P. COOKE: Reexamination of some of the haloid compounds of antimony. Proceed. of the Americ. Academy of arts and sciences. Vol. 13. 72. 1877.

<sup>4</sup> Es findet sich also bei einer pseudohexagonalen Substanz nicht bei allen Krystallisationen dieser Charakter durch die Flächenanlage ausgeprägt, ein Umstand, der die Berechtigung darlegt, zuweilen von einem Anklang an z. B. hexagonale Symmetrie zu reden, wenn auch nicht unmittelbar die vorliegenden, sondern einfach und glatt abzuleitende Formen die Annäherung an die charakteristischen Winkel des höher symmetrischen Systems zeigen. Indess bleibt die durch unmittelbare Anschauung gewonnene Beziehung natürlich stets die beweiskräftigere. Im gegebenen Fall liegt die Berechtigung in der Beobachtung pseudohexagonaler Krystalle des  $\text{SbJ}_3$  und in ihrem physikalischen Verhalten.

Nach den Messungen von COOKE findet sich eine domatische Gestalt mit Winkeln von ca.  $82^\circ$  auch wieder beim  $\text{SbBr}_3$ . Nimmt man sie deshalb auch bei letzterem als Prisma, so stellen sich die Verhältnisse folgendermaassen dar.

Antimonchlorür,  $\text{SbCl}_3$ , zeigt die Formen  $\frac{1}{2}P\infty$  (102),  $P\infty$  (011),  $a : b : c = 0,5692 : 1 : 0,9012$ .

Antimonbromür,  $\text{SbBr}_3$ , ist tafelförmig nach OP (001), zeigt ferner  $\infty P\infty$  (100),  $\frac{1}{2}P\infty$  (102),  $\infty P\check{2}$  (120),  $a : b : c = 0,5752 : 1 : 0,9393$ . Vergleicht man diese Verhältnisse mit früher betrachteten, pseudohexagonalen Substanzen, so findet man eine grosse Übereinstimmung trotz der gänzlich verschiedenen Zusammensetzung. So hat z. B. Chrysoberyll  $a : b : c = 0,579956 : 1 : 0,939958$ , also nicht nur das pseudo-hexagonale Prisma ist den Substanzen gemeinsam, auch die Längen der Axe c sind fast gleich<sup>1</sup>.

Der rhomboëdrischen Arsengruppe entsprechen unter den Halogenverbindungen das Arsenjodür und Antimonjodür.

<sup>1</sup> Eine pseudohexagonale Entwicklung der Form ist auch in anderen Reihen der Mineralien zu beobachten.

Es mögen hier z. B. die Glieder der Diasporgruppe genannt werden. Nimmt man das Axenverhältniss des Diaspors,  $\text{AlO.OH}$ , als  $a : b : c = 0,6038 : 1 : 0,9372$ , wobei a und c der gewöhnlichen Aufstellung vertauscht sind, so hat man, wie beim Chrysoberyll, welchem der Diaspor, wie bekannt, in den Abmessungen nahe steht, die Anklänge an das hexagonale System. Dieselben finden sich auch beim Manganit,  $\text{MnO.OH}$ , bei dem überdies sich wiederum die Zwillingsbildung nach  $\infty P$  (110) (in der Umstellung, für gewöhnlich  $P\infty$  (011)) einstellt, bei der die Individuen unter c.  $120^\circ$  zu einander neigen. Auch der Goethit,  $\text{FeO.OH}$ , gehört bekanntermaassen in diese Gruppe.

Selbst bei Silicaten findet sich dasselbe wieder, so beim Olivin, der als dem Chrysoberyll ähnlich angegeben wird. In der That hat man bei ihm die nämlichen Verhältnisse. Verändert man sein Axenverhältniss durch Vertauschung von a und c und Verdoppelung der ersteren Axe, wobei also  $P\infty$  (011) zu  $\infty P$  (110) wird und  $P\check{2}$  (122) zu  $P$  (111), in  $a : b : c = 0,5866 : 1 : 0,9320$ , so liegt die Annäherung klar vor. Auch hier wird die Ähnlichkeit durch Zwillingsbildungen noch deutlicher. Wie bei Chrysoberyll verzwillingt sich dann der Olivin nach einem etwa  $120^\circ$ gradigen Prisma ( $\infty P$  (110) :  $\infty P$  (110) =  $119^\circ 12'$ ) und überdies auch nach  $\infty P\check{2}$  (210), bei welch' letzterem Zwillingsgesetz die Individuen sich etwa unter  $30^\circ$  ( $32^\circ 41'$ ) schneiden, wie bei dem ersteren unter  $60^\circ$  ( $60^\circ 47'$ ). Ganz ähnlich ist es beim Enstatit.



Arsenjodür,  $\text{AsJ}_3$ , zeigt nach P. FRIEDLÄNDER<sup>1</sup> die Formen OR (0001),  $\frac{1}{2}\text{R}$  (10 $\bar{1}$ 2),  $-\frac{1}{2}\text{R}$  (01 $\bar{1}$ 2), und  $a:c$  ist  $= 1:2,998$ . Nimmt man die beobachteten Rhomboëder als Stammformen, so hat man  $a:c = 1:1,499$ , während beim Arsen selbst  $a:c = 1:1,4025$  ist. Noch näher dem Arsen kommt das nach COOKE (l. c) gut messbare Antimonjodür, welches die Formen R (10 $\bar{1}$ 1),  $-\frac{1}{2}\text{R}$  (01 $\bar{1}$ 2), OR (0001) zeigt und auf  $a:c = 1:2,769$  führt. Nimmt man wiederum  $c$  als  $2c$ , so hat man  $a:c = 1:1,385$ , während beim Antimon selbst  $a:c = 1:1,3236$  ist. Fast unbekümmert um die Umänderung des Arsens oder Antimons in sein Jodür, erscheint die äussere Form des Elements und seiner Verbindung als die nämliche oder eine leicht ableitbare, gerade wie es beim Verhältniss von Metallen zu ihren Oxyden und Sulfiden gezeigt werden konnte.

Vielleicht kann auch das Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ , hierher gestellt werden, für welches schon NORDENSKIÖLD<sup>2</sup> die Ähnlichkeit mit Eisenglanz nachwies. Sein Axenverhältniss kann geschrieben werden als  $a:c = 1:1,4373$  (Eisenglanz  $1:1,3656$ ). Indess ist nähere Untersuchung erwünscht.

Die dem Quarz entsprechende Form findet sich auch unter den Halogenverbindungen wieder, wie sie unter den Sulfiden zu beobachten war.

Das Phosphorjodür,  $\text{PJ}_3$ , ist nämlich nach NORDENSKIÖLD (l. c) in sechsseitigen Prismen darzustellen, deren Zwillingsbildung nach P2 (1122) (die nämliche, die sich, wenn auch selten, beim Quarz findet) auf das Axenverhältniss  $a:c = 1:1,1009$  führt. Beim Quarz ist  $a:c = 1:1,0999$ .

Dem tetragonalen System gehört das

Magnesiumfluorid,  $\text{MgF}_2$ , der rutilartige Sellait an, dessen Untersuchung STRÜVER<sup>3</sup> zur Aufstellung des Axenverhältnisses  $a:c = 1:0,66189$  führte. Es ist dies, wie bekannt, das Axenverhältniss der Zinnsteingruppe. Beim Zinn-

<sup>1</sup> P. FRIEDLÄNDER: Krystallform des Arsenjodür  $\text{AsJ}_3$ . Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 3. 214. 1879.

<sup>2</sup> A. E. NORDENSKIÖLD: Kristallografiska Bidrag. Bihang t. k. Svenska Vet. Akad. Handl. Bd. 2. No. 2. 1874.

<sup>3</sup> Vergl. ALF. COSSA: Über das Fluormagnesium. Zeitschr. f. Krystallogr. Bd. 1. 207. 1877.

stein ist  $a : c = 1 : 0,67232$ . Unter den Metallen hat die Legierung  $\text{Zn}^{12}\text{Ca}$  ( $a : c = 1 : 0,6531$ ) die Form des Sellaits. Hierher gehören ferner vielleicht die tetragonale Modification von Quecksilberjodid,  $\text{HgJ}_2$ , mit  $a : c = 1 : 0,6656^1$  und das Fluorsilber,  $\text{AgFl}$ , mit  $a : c = 1 : 0,6826^2$ .

Quecksilberchlorür,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , ist gleichfalls tetragonal. Für die zuweilen sehr flächenreichen Krystalle wird angegeben  $a : c = 1 : 1,7414$ . Für das Jodür hat man  $1 : 1,6726$ . Quecksilberchlorür und Jodür nehmen hiernach eine besondere Stellung unter den tetragonalen Mineralien der Chloride etc. ein, gerade wie es der Anatas unter den Oxyden thut, welch' letzterem sie nun überdies in ihren Abmessungen nahe stehen. Beim Anatas ist nämlich  $a : c = 1 : 1,7771$ , beim Quecksilberchlorür, wie angegeben,  $1 : 1,7414$ , beim Quecksilberjodür  $1 : 1,6726$ . Entsprechende Winkel sind:  $\text{OP} (001) : \text{P} (111)$  beim Anatas  $111^\circ 42'$ , beim Quecksilberchlorür  $112^\circ 6'$ , beim Quecksilberjodür  $112^\circ 55'$ . Diese kleine Nebenreihe wird vielleicht noch durch das tetragonale Phosphorpentachlorid,  $\text{PCl}_5$ , vergrößert. Nach NORDENSKIÖLD (l. c.) zeigt es  $\infty\text{P} (110)$ ,  $\text{P} (111)$ ,  $2\text{P}\infty (201)$  und hat  $a : c = 1 : 0,5672$ .  $3c$  ist also  $1,7016$ . Die Verlängerung der Axe  $c$  macht keine Schwierigkeit in der Aufstellung der Flächensymbole, ist also wohl nicht unnatürlich.

Der tetragonale Typus des Zinkcalciums unter den Metallen, mit  $a : \frac{3}{2}c = 1 : 0,97$ , also der des Rutils unter den Oxyden, des Sellaits unter den Halogenverbindungen, erschien unter den Sulfiden gleichfalls mit einer pseudotetragonalen, rhombischen Form. (Vergl. Antimonglanz.) Auch unter den Halogenverbindungen ist dieses Verhältniss wieder verkörpert. Man findet es beim Zinnjodid,  $\text{SnJ}_4$ , das nach NORDENSKIÖLD

<sup>1</sup> E. MITSCHERLICH: Über die Farbenveränderung des Quecksilberjodids durch die Wärme. *POGGEND. Annal.* Bd. 28. 116. 1833. Die rhombische Modification ist gelb, die tetragonale roth. Die steile Pyramide der tetragonalen Modification ist als  $3\text{P} (331)$  genommen. Verfasser hofft, hiermit nicht eine künstliche Übereinstimmung zwischen  $\text{MgFl}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  hervorgerufen zu haben. Immerhin ist eine solche Operation angreifbar.

<sup>2</sup> Fluorsilber ist tetragonal hemimorph nach MARIGNAC. (Vergl. C. F. RAMMELSBURG, *Krystallogr.-physikal. Chemie.* 1881. 215.) Nimmt man die herrschende Pyramide als  $2\text{P} (221)$ , so ergibt sich obiges Axenverhältniss. Im Übrigen sind die Messungen nur angenähert.

(l. c.) rhombisch mit tetragonalem (oder selbst regulärem) Äusseren ist. Bei ihm ist  $a : b : c = 0,9942 : 1 : 0,9925$ .

Auf den letzten Metalltypus, den des rhombischen  $\beta$ -Zinns, kann man vielleicht die Gestalten des

Bleichlorids,  $\text{PbCl}_2$ , und Bleibromides,  $\text{PbBr}_2$ , beziehen. Die von SCHABUS<sup>1</sup> eingehend beschriebenen  $\text{PbCl}_2$ -Krystalle, deren Gestalt hauptsächlich durch OP (001), P (111) bestimmt wird, können, wie das  $\beta$ -Zinn, leicht auf tetragonale Formen bezogen werden und haben  $a : b : c = 0,5949 : 1 : 0,5940$ . Wie nun z. B. die Axenschnitte der isomorphen Bor- und Zinnpyramide oder der isomorphen  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$  (Rutil)-Pyramide sich wie 3 : 2 verhalten, so tritt auch hier das Verhältniss wieder auf; a und c des Bleichlorids sind  $\frac{3}{2}$  der des  $\beta$ -Zinns. Es ist dies hier aber nur eine Beziehung, keine Veranlassung zu einer Umstellung. Bleibromid,  $\text{PbBr}_2$ , ist mit  $\text{PbCl}_2$  isomorph. Nach NORDENSKIÖLD (l. c.) ist  $a : b : c = 0,5887 : 1 : 0,5805$ .

Es zeigen die behandelten Beispiele zur Genüge, dass die Krystallgestalten der Metalle unter den von ihnen abgeleiteten Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wiederzufinden sind, welche Verhältnisse darzustellen, der Zweck obiger Auseinandersetzungen war.

Schwerlich wird man all' diese Umstände als Zufälligkeiten hinstellen mögen, zumal wenn auch in anderen Gruppen der krystallisirten Verbindungen Ähnliches erwiesen sein wird, wofür im Obigen einige Beispiele gegeben sind. Es ist zwar nicht zu verkennen, dass bei dem beschränkten Spielraum, in welchem die Werthe der Axenverhältnisse der Krystalle liegen, Annäherungen auch ohne inneren Zusammenhang der Körper vorkommen werden<sup>2</sup>. Eine unbefangene Ansehung wird aber diese Annahme jedenfalls bei den meisten der erörterten Verhältnisse ausschliessen, besonders in An-

<sup>1</sup> J. SCHABUS: Über die Krystallformen des Bleichlorids u. s. w. Sitzber. Wien. Akad. Bd. 4. 456. 1850.

<sup>2</sup> Vergl. J. W. RETGERS und R. BRAUNS: Zur Isomorphiefrage in der Dolomitreihe. Dies. Jahrb. 1892. I. 210. Auch O. MÜGGE, Referat, dies. Jahrb. 1886. II. -214-.



sehung der Ähnlichkeiten in der Gesammterscheinung vieler der verschiedenen Verbindungen und der fast alleinigen Wiederkehr der nämlichen Formen der Metalle und nicht zahlreicher Zwischenglieder unter den abgeleiteten Substanzen. Offenbar sind die Typen der Metalle, die auch bei den abgeleiteten Verbindungen wiederkehren, und besonders natürlich die häufig repräsentirten Gleichgewichtslagen, solche, zu denen sich die Molecüle leicht zusammenfinden. Die regulären Formen haben für die vorliegenden Betrachtungen nicht den Werth der übrigen, immerhin ist ihr zahlreiches Vorhandensein hüben und drüben mit den gemachten Überlegungen in Harmonie.

Natürlich darf der Satz, dass die Krystallformen der Metalle sich bei den abgeleiteten Verbindungen wiederfinden, nicht ohne Weiteres umgekehrt werden in die Behauptung, dass alle abgeleiteten Verbindungen der genannten Art unter den Metallen bereits durch Typen dargestellt werden.

Dennoch sind es aber in der That nur wenige hierher gehörige Substanzen und von ihnen öfters unvollkommen bekannte, welche nicht in die aufgestellten Reihen hinein passen<sup>1</sup>. Vielleicht werden sie später ein Unterkommen finden. Man wird nicht behaupten können, alle Formen der Metalle bereits zu kennen.

Eine kurze tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten hierhergehörigen Substanzen möge unten folgen.

### 1. Der reguläre Typus<sup>2</sup>.

Beispiele: Platin Pt; Gold Au; Silber Ag; Kupfer Cu; Blei Pb; Quecksilber Hg; Eisen Fe; Nickel Ni; Zink Zn; Cadmium Cd; Silicium Si; Phosphor P; Diamant C.

Periklas MgO; Zinkoxyd ZnO; Cadmiumoxyd CdO; Eisenoxydul FeO; Manganosit MnO; Bunsenit NiO; Silberoxyd

<sup>1</sup> Solche Substanzen sind vielleicht  $\text{HgCl}_2$  und seine Isomorphen,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{SnBr}_4$  (letztere beide gleichgestaltig), von den Oxyden  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ . Von den seltenen monoklinen und triklinen Substanzen ist abgesehen, da bei ihnen für die Aufstellungsart ein so grosser Spielraum ist, dass der Werth von Übereinstimmungen nicht so hoch wie sonst anzurechnen ist.

<sup>2</sup> Eine Gliederung dieses Typus nach den verschiedenen Hemiëdrien lässt sich z. Zt. nicht durchführen, da sehr viele Substanzen in dieser Hinsicht nicht untersucht sind.

$\text{Ag}_2\text{O}$ ; Rothkupfererz  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Zinnoxidul  $\text{SnO}$ ; Spinelle  $\text{RORO}_2\text{O}_3$ ; Christobalit  $\text{SiO}_2$  (über  $175^\circ$ ); Arsenikblüthe  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; Senarmontit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; Wismuthoxyd  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Zinkblende  $\text{ZnS}$ ; Cadmiumsulfid  $\text{CdS}$ ; Eisensulfid  $\text{FeS}$ ; Nickelsulfid  $\text{NiS}$ ; Metacinnabarit  $\text{HgS}$ ; Bleiglanz  $\text{PbS}$ ; Kupfersulfür  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; Silberglanz  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; Eisenkies  $\text{FeS}_2$  und Verwandte; Selenzink  $\text{ZnSe}$ ; Selenquecksilber  $\text{HgSe}$ ; Selenblei  $\text{PbSe}$ ; Tellurzink  $\text{ZnTe}$ ; Tellurcadmium  $\text{CdTe}$ .

Steinsalz  $\text{NaCl}$  und Verwandte; Chlorsilber  $\text{AgCl}$  und Verwandte; Kupferchlorür  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

## II. Der Magnesiumtypus.

Unter diesem Titel erscheinen die hexagonalen Metalle, Oxyde u. s. w. von holoëdrischem Äusseren<sup>1</sup>, sowie pseudo-hexagonale (rhombische) Körper. Zum Zwecke des Vergleichs sind die hexagonalen Substanzen in ihrer Form auch rhombisch gedeutet, indem in bekannter Weise die hexagonale Combination  $\infty\text{P}$  (10 $\bar{1}$ 0), P (10 $\bar{1}$ 1), 0P (0001) zur rhombischen Vereinigung von  $\infty\text{P}$  (110),  $\infty\text{P}\infty$  (010), P (111),  $2\text{P}\infty$  (021), 0P (001) genommen ist.

Zuweilen lässt sich durch Umänderung der äusseren Bedingungen (Temperaturerhöhung) die rhombische (pseudo-hexagonale) Modification in die hexagonale überführen (Tridymit, Antimonjodür). Auch die Umwandlung der hexagonalen Modification in die geometrisch nahestehende reguläre kann stattfinden (Jodsilber). Beispiele:

### A. Hexagonale Substanzen.

	a : c	Prismen- winkel	Basis zur Stamm- pyramide	a : b : c (rhombische Deu- tung)
Beryllium . . . . .	1 : 1,5802	120° 0'	118° 43' 30"	0,5774 : 1 : 0,9123
Magnesium . . . . .	1 : 1,6391	120 0	117 51	0,5774 : 1 : 0,9463
Cadmium . . . . .	1 : 1,6554	120 0	117 37	0,5774 : 1 : 0,9557
Iridosmium . . . . .	1 : 1,6288	120 0	118 0	0,5774 : 1 : 0,9404
Berylliumoxyd $\text{BeO}$ . . . . .	1 : 1,6305	120 0	117 58 30	0,5774 : 1 : 0,9414
Zinkoxyd $\text{ZnO}$ . . . . .	1 : 1,6219	120 0	118 6	0,5774 : 1 : 0,9364
Eis $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1 : 1,617	120 0	118 10 20	0,5774 : 1 : 0,9336
Tridymit (üb. $130^\circ$ ) $\text{SiO}_2$ . . . . .	1 : 1,6305	120 0	117 58 30	0,5774 : 1 : 0,9414

<sup>1</sup> Bei manchen hierher gehörigen Substanzen ist Hemimorphismus in Richtung der Axe c nachgewiesen.

	a : c	Prismen- winkel	Basis zur Stamm- pyramide	a : b : c (rhombische Deu- tung)
Würtzit ZnS . . . . .	1:1,6006	120° 0'	118° 25'	0,5774:1:0,9241
Greenockit CdS . . . . .	1:1,6218	120 0	118 6 5"	0,5774:1:0,9364
Magnetkies FeS . . . . .	1:1,6502	120 0	117 41 25	0,5774:1:0,9528
Arsennickel NiAs . . . . .	1:1,6389	120 0	117 51 11	0,5774:1:0,9462
Antimonnickel NiSb . . . . .	1:1,7220	120 0	116 41 55	0,5774:1:0,9942
Jodsilber AgJ . . . . .	1:1,6392	120 0	117 50 55	0,5774:1:0,9464
Jodcadmium CdJ <sub>2</sub> . . . . .	1:1,5940	120 0	118 30 55	0,5774:1:0,9203
Bleijodid PbJ <sub>2</sub> . . . . .	1:1,6758	120 0	117 19 45	0,5774:1:0,9675

## B. Pseudohexagonale (rhombische) Substanzen.

	Prismen- winkel	Basis z. Stamm- pyramide	a : b : c (rhomb. Deutg.)
Antimonzink Zn <sup>m</sup> Sb <sup>n</sup> . . . . .	120° 34' 50"	117° 19' 15"	0,5706:1:0,9594
Antimonsilber Ag <sup>m</sup> Sb <sup>n</sup> . . . . .	120 0	116 23 45	0,5774:1:1,0074
Tridymit SiO <sub>2</sub> . . . . .	120 0	117 58 30	0,5774:1:0,9414
Chrysoberyll MgOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	119 46 34	118 5 26	0,5800:1:0,9400
Kupferglanz Cu <sub>2</sub> S . . . . .	119 35 2	117 23 40	0,5822:1:0,9709
Silberkupferglanz (Cu, Ag) <sub>2</sub> S . . . . .	119 36 4	118 39 7	0,5820:1:0,9206
Zinkhydroxyd Zn(OH) <sub>2</sub> . . . . .	119 50	118 55 16	0,5793:1:0,9072
Antimonchlorür SbCl <sub>3</sub> . . . . .	120 42 12	118 55 46	0,5692:1:0,9012
Antimonbromür SbBr <sub>3</sub> . . . . .	120 11 10	117 57 33	0,5752:1:0,9393
Antimonjodür SbJ <sub>3</sub> . . . . .	120 0	—	0,5774:1 —
Diaspor <sup>1</sup> AlO.OH . . . . .	117 45 10	118 52 41	0,6038:1:0,9372
Olivin <sup>1</sup> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> . . . . .	119 46 22	118 5 18	0,5800:1:0,9401

## III. Der Arsentypus.

Die hierher gehörigen Substanzen, von rhomboëdrischem Äusseren, besitzen ein fast würfelartiges Rhomboëder, welches die Pyramide der Körper vom Magnesiumtypus (Typus II) gerade abstumpft. Der Winkel OR (0001) :  $\frac{4}{3}$ P2 (2243) in folgender Tabelle ist mithin zu vergleichen mit dem Winkel OP (0001) : P (1011) des vorhergehenden Typus. In dem Polkantenwinkel von R (1011) drücken sich im Verhältniss zu geringen Differenzen in anderen Winkeln die Verschiedenheiten sehr kräftig aus. Beispiele:

	a : c	OR (0001) : R (1011)	Polkante von R (1011)	OR (0001) : $\frac{4}{3}$ P2 (2243)
Arsen As . . . . .	1:1,4025	121° 41' 41"	85° 4' 32"	118° 8' 10"
Antimon Sb . . . . .	1:1,3236	123 11 48	87 6 54	119 33 15
Wismuth Bi . . . . .	1:1,3035	123 35 58	87 40 14	119 54 54

<sup>1</sup> Als Beispiele aus anderen Reihen.



	a : c	OR (0001) :	R (10 $\bar{1}$ 1)	Polkante von R (10 $\bar{1}$ 1)	OR (0001) :	$\frac{4}{3}$ P2 (2243)
Tellur Te . . . . .	1 : 1,3298	123° 4' 27"		86° 56' 46"	119° 25' 22"	
Selen Se, ähnlich Tellur.	Genaue Abmessungen nicht bekannt.					
Schwefel S . . . . .	1 : 1,5245	119 35 59		82 17 50'	116 11 50	
Phosphor P.	Genaue Abmessungen nicht bekannt.					
Zink Zn . . . . .	1 : 1,3564	122 33 24		86 14 14	118 56 21	
Graphit C . . . . .	1 : 1,3859	122 0		85 28 54	118 25 13	
Eisenglanz Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,3656	122 22 56		86 0	118 46 35	
Titanoxyd Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,3167	123 20		87 18 10	119 39 56	
Titaneisen (Fe, Ti) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,3846	122 1 32		85 31	118 26 37	
Korund Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,3633	122 25 31		86 3 30	118 49 0	
Chromoxyd Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,3688	122 19 15		85 55	118 43 9	
Beyrichit (Millerit) NiS . . . . .	1 : 1,3108	123 27 8		87 28	119 46 37	
Brucit Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	1 : 1,5208	119 39 34		82 22 28	116 15 5	
Pyrochroit Mn(OH) <sub>2</sub> . . . . .	1 : 1,3999	121 44 30		85 8	118 10 47	
Arsenjodür AsJ <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,4990	120 1 0		82 50 28	116 34 50	
Antimonjodür SbJ <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,3845	122 1 36		85 31 4	118 26 42	
Willemitt <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> . . . . .	1 : 1,3550	122 35 3		86 16 30	118 57 54	

## IV. Der Quarztypus.

Derselbe gliedert sich eng an Typus III an. Das Rhomboëder der Substanzen dieses Typus IV stumpft P2 (11 $\bar{2}$ 2) der Glieder des Arsentypus gerade ab, ist also bezogen auf R (10 $\bar{1}$ 1) des Arsens  $\frac{4}{3}$ R (30 $\bar{3}$ 4). Durch Typus III steht Typus IV mit Typus II in Zusammenhang.

Der Winkel OR (0001) :  $\frac{4}{3}$ R (40 $\bar{4}$ 3) in folgender Tabelle ist mit dem Winkel OR (0001) : R (10 $\bar{1}$ 1) des Typus III vergleichbar. Beispiele:

	a : c	OR(0001) : R(10 $\bar{1}$ 1)	Polk. v. R(10 $\bar{1}$ 1)	OR(0001) : $\frac{4}{3}$ R(40 $\bar{4}$ 3)
Quarz SiO <sub>2</sub> . . . . .	1 : 1,0999	128° 13'	94° 14' 52"	120° 33' 50"
Zinnob. HgS . . . . .	1 : 1,1453	127 5 45"	92 37 6	119 33 32
Covellin CuS . . . . .	1 : 1,1466	127 3 50	92 34 20	119 31 50
Phosphorjodür PJ <sub>3</sub> . . . . .	1 : 1,1009	128 11 26	94 12 34	120 32 25
Dioptas <sup>1</sup> (CuH <sub>2</sub> )SiO <sub>4</sub> . . . . .	1 : 1,0683	129 1 49	95 26 32	121 17 54

<sup>1</sup> Beispiele aus anderen Reihen. Es ist nicht uninteressant zu sehen, dass die dimorphe Substanz R<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (R = Zn, Mn, Be, Fe, Mg) in beiden Ausbildungen in die in Rede stehenden Formentypen einzureihen ist. Olivin gehört zum Typus II, Willemitt u. s. w. zu Typus III. (Beim Willemitt ist R (10 $\bar{1}$ 1) zu  $\frac{1}{2}$ R (10 $\bar{1}$ 2) gemacht.) Der Dioptas erscheint beim verwandten Quarztypus IV.

V. Der  $\alpha$ -Zinntypus.

Die Glieder dieses einen tetragonalen Typus bilden zwei Gruppen, von denen die Glieder der zweiten auf die der ersten leicht bezogen werden können, insofern ihre Pyramide P (111) bei der ersten Gruppe zu  $\frac{3}{2}$ P (332) würde.

Beispiele:

	a:c	a: $\frac{3}{2}$ c	OP(001):P(111)	OP(001): $\frac{3}{2}$ P(332)
$\alpha$ -Zinn $\alpha$ -Sn . . .	1:1,1571	1:1,7357	121° 25' 45"	112° 9' 58"
Zinngold (Sn,Au) . . .	1:1,1937	1:1,7906	120 38 30	111 32 58
Bor B . . . . .	1:1,1524	1:1,7286	121 32	112 14 52
Nickelspeise				
Nim As <sup>n</sup> . . . . .	1:1,1250	1:1,6875	122 9 0	112 44 6
Hausmannit				
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	1:1,1571	1:1,7357	121 25 45	112 9 58
ferner	a: $\frac{3}{2}$ c	a:c	OP(001): $\frac{3}{2}$ P(223)	OP(001):P(111)
Anatas TiO <sub>2</sub> . . .	1:1,1847	1:1,7771	120° 49' 50"	111° 41' 50"
Quecksilberchlorür Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . .	1:1,1609	1:1,7414	121 20 42	112 6
Quecksilberjodür				
Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	1:1,1151	1:1,6726	122 22 50	112 55
Phosphorpentachlorid PCl <sub>5</sub> . . .	1:1,1344	1:1,7016	121 56 12	112 33 56

## VI. Der Rutiltypus.

Dieser Typus enthält wie der fünfte zwei Gruppen, von denen die hier oktaëderähnliche Pyramide der zweiten Gruppe bezogen auf die Glieder der ersten Gruppe gleichfalls zu  $\frac{3}{2}$ P (332) würde.

Als Anhang können pseudotetragonale (rhombische) Körper angeführt werden.

Beim Christobalit ist die Überführung in's reguläre System bekannt. Beispiele:

## A. Tetragonale Substanzen.

	a:c	a: $\frac{3}{2}$ c	OP(001):P(111)	OP(001): $\frac{3}{2}$ P(332)
Zinkcalcium (Zn <sup>12</sup> Ca) . . .	1:0,6531	1:0,9797	137° 16' 20"	125° 49' 12"
Rutil (TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1:0,6442	1:0,9663	137 39 55	126 11 44
Zinnstein (SnO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . .	1:0,6723	1:1,0085	136 26 44	125 2 10
Zirkon ZrO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub> . . .	1:0,6404	1:0,9606	137 5	126 21 26
Polianit (MnO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . .	1:0,6647	1:0,9971	136 46 14	125 20 39
Plattnerit (PbO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . .	1:0,6764	1:1,0146	136 16 17	124 52 26
Fluorsilber AgFl . . .	1:0,6826	1:1,0239	136 0 37	124 37 44

	a:c	a: $\frac{2}{3}$ c	OP(001):P(111)	OP(001): $\frac{2}{3}$ P(332)
Sellaite $\text{MgFl}_2$ . . .	1:0,6619	1:0,9928	136° 53' 30"	125° 27' 32"
Quecksilberjodid $\text{HgJ}_2$	1:0,6656	1:0,9984	136 43 55	125 18 28
Xenotim $\text{Y}_3\text{P}_2\text{O}_8$ <sup>1</sup>	1:0,6201	1:0,4302	138 45 3	127 14 33
Tapiolit $\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$ <sup>1</sup>	1:0,6464	1:0,9696	137 34 5	126 6 9
ferner	a: $\frac{2}{3}$ c	a:c	OP(001): $\frac{2}{3}$ P(223)	OP(001):P(111)
Braunit $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . .	1:0,6616	1:0,9924	136° 54' 15"	125° 28' 15"
Christobalit $\text{SiO}_2$ . .	1:0,6666	1:1,0000	136 41 10	125 15 52
Zirkonerde $\text{ZrO}_2$ . .	1:0,6707	1:1,0061	136 30 54	125 6 0
Kupferkies $\text{Cu}_2\text{SFe}_2\text{S}_8$	1:0,6571	1:0,9856	137 6 3	125 39 26

## B. Pseudotetragonale (rhombische) Substanzen.

	a:b:c	OP(001): $\frac{2}{3}$ P(223)	OP(001):P(111)
Bleioxyd $\text{PbO}$ . . . .	0,9764:1:1,0059	136° 9' 54"	124° 46' 26"
Antimonglanz $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .	0,9926:1:1,0179	136 4 20	124 41 12
Zinnjodid $\text{SnJ}_4$ . . .	0,9942:1:0,9925	136 49 5	125 23 20

VII. Der  $\beta$ -Zinntypus.

Die wenigen bis jetzt bekannten Glieder dieses Typus sind rhombisch und stehen in Beziehung zum tetragonalen System, wie aus dem Axenverhältniss hervorgeht.

Als Anhang erscheint eine pseudorhombische (monokline) Substanz. Beispiele:

## A. rhombische Substanzen.

	a:b:c	OP (001): (111)	P (100): (111)	$\infty\text{P}\infty$ (010): (111)	P (010): (111)
$\beta$ -Zinn $\beta\text{-Sn}$ . .	0,3874:1:0,3558	135° 26' 5"	130° 52' 10"	104° 41' 3"	
Valentinit $\text{Sb}_2\text{O}_3$	0,3911:1:0,3367	137 14 59	129 12 40	104 18 52	
Wismuthoxyd					
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ . . . .	0,4083:1:0,3549	136 48 21	129 19 22	104 59 42	

## B. Pseudorhombische (monokline) Substanz.

	a:b:c	OP — P (001): (111)	$\infty\text{P}\infty$ — P (100): (111)	$\infty\text{P}\infty$ — P (010): (111)
Claudetit $\text{As}_2\text{O}_3$	0,4040:1:0,3445	139° 5' 20"	131° 8' 11"	104° 12'
		$\beta = 86^\circ 2' 56''$		

## Als Anhang

sei auch hier in tabellarischer Form die Beziehung des rhombischen, nicht metallischen Schwefels zu den in Rede stehenden Oxyden und Sulfiden angefügt, obwohl sie nicht durch die Gesammtercheinung unterstützt wird und deshalb zunächst ohne Folgerung bleiben muss.

<sup>1</sup> Beispiele aus anderen Reihen.



	a:b:c	OP (001):P (111)
Schwefel S . . . .	0,8131:1:1,9034	108° 20'
Brookit $\text{TiO}_2$ . . . .	0,8416:1:1,8888	108 49

Schwefel und Markasit hingegen werden am besten in folgender Form verglichen, wobei das häufige  $\frac{1}{2}\text{P}$  (113) des Schwefels als P (111) und unter Vertauschung von a und c sein OP (001) als  $\infty\text{P}\infty$  (100) genommen ist. Schwefel und Markasit sind geometrisch nahe verwandt. Arseneisen und Arsenkies weichen von beiden ab.

	a:b:c	$\infty\text{P}\infty$ (100):P (111)
Schwefel . . . . .	0,6345:1:0,8131	134° 50'
Markasit . . . . .	0,6208:1:0,8103	135 24

Die obigen Vergleiche sind im Wesentlichen auf die Form der Krystalle beschränkt. Von den physikalischen Verhältnissen interessieren besonders die der Cohäsion. Es lässt sich gewiss nicht verkennen, dass Übereinstimmungen in der Spaltbarkeit das Band zwischen verwandten Substanzen fester zu knüpfen im Stande sind. Andererseits wird man aber in den Verschiedenheiten in den Angaben über die Spaltbarkeit zweier Substanzen keine unübersteigbare Schranke zwischen letzteren erblicken, wenn man bedenkt, dass selbst an einem und demselben Mineral die Spaltbarkeiten nach den einzelnen Fundpunkten zuweilen verschieden ausgeprägt sind. So spaltet z. B.<sup>1</sup> der Willemit von Altenberg leicht nach OR (0001), der von New Jersey schwierig nach dieser Fläche, hingegen leicht nach  $\infty\text{P}2$  (1120).

Was die in Rede stehenden Substanzen anlangt, so ist die Übereinstimmung in den Spaltverhältnissen bei den Substanzen eines Typus nicht durchweg vorhanden. Es ergibt sich dies schon daraus, dass selbst bei den als isomorph angesehenen Verbindungen die Cohäsionsverhältnisse nicht die nämlichen sind<sup>2</sup>. Nicht selten fehlen auch Angaben über Spaltbarkeit. Als einige Zeichen der Übereinstimmung seien hier erwähnt die basische Spaltbarkeit bei Iridosmium und die bei Zinkit, Tridymit, Würtzit, Greenockit, Magnetkies, Jodsilber,

<sup>1</sup> E. S. DANA: The system of mineralogy. 1892. 460.

<sup>2</sup> Z. B. wird vom Covellin basische, vom Zinnober prismatische Spaltbarkeit angegeben, von der Manganblende vollkommene würfelige, von der Zinkblende vollkommene dodekaëdrische Spaltbarkeit.

Substanzen verschiedener chemischer Gruppen, aber gleicher Form. Auch bei den Gliedern der Arsengruppe kehrt die basische Spaltbarkeit wieder und bei gleichgestaltigen Hydroxyden findet man sie ebenfalls (Brucit). Beim Rutiltypus findet man vorzugsweise prismatische Spaltbarkeit. Sie kehrt auch wieder bei den ihrer Form nach gleichfalls in diese Gruppe gehörigen Mineralien Sellaït (wie Rutil nach  $\infty P\infty$  (100) und  $\infty P$  (110) spaltend) und Xenotim (nach  $\infty P$  (110) spaltend). Wie erwähnt bilden Anatas und Kalomel eine besondere, kleine Reihe. Die eigenthümliche, pyramidale Spaltbarkeit des Anatas findet sich auch beim Kalomel wieder. Während indess Anatas ausserdem noch nach  $OP$  (001) spaltet, geschieht dies beim Quecksilberchlorür noch nach  $\infty P\infty$  (100). Hingegen spaltet das auch in die Reihe gehörige  $Hg_2J_2$  nach  $OP$  (001).

In optischer Hinsicht sind einige bemerkenswerthe Thatsachen bereits oben erwähnt (vergl.  $SbJ_3$ ).

Im Übrigen wird man auch bei diesen Verhältnissen kein besonderes Gewicht auf Übereinstimmungen und Verschiedenheiten legen können. Denn nahe verwandte Körper sind optisch zuweilen verschieden. So ist z. B. Brucit ( $Mg(OH)_2$ ) positiv, Pyrochroit ( $Mn(OH)_2$ ) negativ doppelbrechend. Es ist aber doch auffallend wie bei den hierher gehörigen, optisch einaxigen Körpern die positive Doppelbrechung ausserordentlich stark überwiegt. Sie findet sich bei Zinkit, Eis, Tridymit, Würtzit, Greenockit, Jodsilber, Brucit, Willemite, Phenakit, Diopas, Quarz, Zinnober, Rutil, Zinnstein, Zirkon, Sellaït, Xenotim, Kalomel. Negative, in sonstigen Reihen des Mineralreichs nicht seltene Doppelbrechung ist viel seltener. Man hat sie z. B. bei Eisenglanz, Pyrochroit, Plattnerit, Anatas.

In Ansehung der obigen thatsächlichen Verhältnisse ist es gestattet, letztere vom krystallographischen und chemischen Standpunkt in einigen Beziehungen zu erörtern. Es liegen unter den erwähnten Substanzen zahlreiche Körper vor, welche trotz ihrer verschiedenen chemischen Zusammensetzung eine gleiche oder ähnliche oder doch leicht ableitbare Krystallform besitzen, auch durch Habitus, Zwillingsbildungen und physikalisches Verhalten öfter ihre Verwandtschaft bekunden. Da ihre chemische Zusammensetzung keine analoge ist, können

diese Körper in dem üblichen Sinne nicht als isomorph bezeichnet werden.

Die Durchmusterung der aufgestellten sieben Typen lehrt, dass im ersten, zweiten, dritten, fünften, sechsten und siebten auch Metalle vertreten sind. Der vierte Typus kann füglich als eine Abart des dritten hingestellt werden, da, bezogen auf R (10 $\bar{1}$ 1) des Arsentypus das Rhomboëder des Quarztypus gleich  $\frac{3}{4}$ R (30 $\bar{3}$ 4) ist. Man sieht also, dass bereits die Metalle als Glieder aller Haupttypen auftreten können, dass die Gestalten vieler Oxyde u. s. w. bei den Metallen gewissermaassen schon vorgemerkt sind. Ist es erlaubt aus solchen Thatsachen Schlüsse zu ziehen, so kann man in Ansehung des Verhältnisses, dass manche Metalle thatsächlich in verschiedenen Modificationen bekannt sind, vielleicht vermuthen, dass sie alle fähig sind, als Gestalten der verschiedenen Typen zu erscheinen.

Von den Stoffen nun, mit welchen die Metalle der oben erwähnten Verbindungen zu chemischen Vereinigungen verknüpft erscheinen, kennt man den Schwefel gleichfalls im metallischen Zustande. Er gehört dann zum Arsentypus. Man wird daraus vielleicht schliessen können, dass man dem Schwefel auch sonstige Eigenschaften der Metalle, besonders die Möglichkeit ihres besonderen Polymorphismus zuschreiben darf. Bleibt man hiernach zunächst einmal bei der grossen Gruppe der Sulfide, so sieht man sie entstehen aus zwei Körpern, denen man eine ähnliche Form zuzuschreiben vermag. So entsteht z. B. aus der Vereinigung des für sich hexagonal bekannten Zinks und des für sich hexagonal bekannten Schwefels hexagonales Schwefelzink mit Winkeln, welche zu denen des Zinks und Schwefels in erkennbarer Beziehung stehen, und Ähnliches in manchen anderen Fällen. Es lässt sich für den Unbefangenen schwer der Gedanke unterdrücken, dass die Formähnlichkeit der Componenten in solchen Fällen eine Ursache war für die Formbeziehung des Productes zu seinen Bestandtheilen. Dabei würde der Vorgang der chemischen Vereinigung viel Ähnlichkeit haben mit dem, welchen man sich als isomorphe Mischung zweier Körper vorstellt. Wenn man hexagonales Zink und metallischen Schwefel in isomorpher Mischung vereinigen könnte und eine der Form



des Zinks oder Schwefels ähnliche zu Tage träte, würde man nichts Auffälliges in diesen Thatsachen finden. Es ist nun aber ersichtlich wie beide Vorgänge der chemischen Vereinigung und isomorphen Mischung durch obige Schlussfolgerung genähert werden, und zwar würde, da man in Schwefelzink sicherlich eine chemische Vereinigung vor sich hat, der Vorgang der isomorphen Mischung dem festen Punkte der chemischen Vereinigung näher gerückt und gleichfalls mehr als chemischer Vorgang, denn als mechanische Aneinanderlagerung ähnlicher Theile erscheinen. Bereits 1882 regte C. KLEIN<sup>1</sup> die Frage an, ob bei isomorphen Mischungen „die Substanzen als getrennt bestehend anzusehen sind (dann müssten sie auch getrennt werden können) oder in einer Art von molecularer Vereinigung gedacht werden müssen, in der sie dann nicht ohne Weiteres und ohne den Zusammenhalt des Molecüls zu zerstören und aufzuheben zu trennen sein würden.“ Die Versuche von P. JANNASCH<sup>2</sup>, welche letzterer auf Veranlassung von C. KLEIN unternahm, ergaben beim Labrador, dass Albit und Anorthitsubstanz in molecularer Verkettung zu denken sind, denn letztere lässt sich nicht für sich aus dem Pulver herauslösen. Lösung und Ungelöstes haben gleiche Zusammensetzung. Manche Erscheinungen, welche Fock in seiner chemischen Krystallographie erörtert hat, deuten nach dem Genannten gleichfalls auf die Berechtigung einer solchen Ansicht hin, wonach bei isomorphen Mischungen ein chemischer Process vor sich geht, vor Allem wohl der Umstand, dass nicht selten isomorphe Mischungen, wie RAMMELSBERG darlegte, nach festen Verhältnissen stattfinden.

So ist denn vielleicht der Schluss erlaubt, dass unter Umständen auch durch die chemische Vereinigung zweier und selbst mehrerer Elemente mit ähnlicher oder vermuthlich ähnlicher Krystallgestalt eine Verbindung entsteht, deren krystallographische Form mit der ihrer Bestandtheile grosse Verwandtschaft besitzt. —

Vom chemischen Standpunkte aus befremdet es recht sehr, Elemente, Oxyde, Sulfide u. s. w., selbst Silicate, in Gruppen

<sup>1</sup> C. KLEIN: Referat. Dies. Jahrb. 1882. II. -214-.

<sup>2</sup> P. JANNASCH: Über die Löslichkeit des Labradors von der St. Paulsinsel in Salzsäure. Dies. Jahrb. 1884. II. 42.

eng verbunden vereinigt zu sehen. Man muss es aber als Thatsache zunächst hinnehmen, dass solche Substanzen gleiche oder recht ähnliche Krystallformen besitzen und daraus folgern, dass die chemische Unterscheidung in einfache Stoffe, Oxyde, Salze u. s. w. keinen krystallographischen Ausdruck findet, und dass mithin nicht aus der Krystallform einer Verbindung ein unabhängiger, sicherer Schluss auf die chemische Gruppe, zu der sie gehört, gezogen werden kann.

Wenn Verfasser in der krystallographischen Gleichheit oder Ähnlichkeit aller Componenten einen Grund vermuthet für die mit der einzelner ihrer Bestandtheile ersichtlich verwandte Form zusammengesetzter Verbindungen, so verkennt er nicht, wie diese Annahme nur an einzelnen Punkten durch Thatsachen gestützt ist. Die fortschreitende, krystallographische Untersuchung so einfacher Substanzen, wie sie die behandelten sind, wird vielleicht weitere Stützpunkte ergeben. Sieht man aber auch von solchen Schlussfolgerungen ganz ab, so erschien es jedenfalls angebracht, unbekümmert um die gewöhnliche Ansicht über das Vorkommen gleicher Formen unter den krystallisirten Verbindungen, die obigen thatsächlichen Verhältnisse zusammenzustellen und zu zeigen, dass die Mannigfaltigkeit der Formen unter den Metallen, Oxyden, Hydroxyden und Halogenverbindungen auf wenige Typen der Metalle zumeist zurückgeführt werden kann.

Um die Erscheinung, dass gewisse Typen der Krystallformen in beliebigen Abtheilungen des chemischen Mineralsystems wiederkehren, kurz bezeichnen zu können, mag vielleicht der Name Isotypie am Platze sein. Krystalle beliebiger chemischer Verbindungen, welche in obigem Verhältniss zu einander stehen, können als isotype zusammengefasst werden.

Mineralog.-petrogr. Institut der Universität Berlin 19. Juni 1893.

---