Über die Doppelsalze des weinsauren Antimonoxyd-Bleis und -Baryums mit salpetersaurem Kalium.

Von

### Hermann Traube in Berlin.

(Hierzu Taf. II und 5 Figuren.)

Wenn man zu einer Lösung von Kalibrechweinstein eine solche von Blei- oder Baryumnitrat hinzusetzt, so fallen bekanntlich weinsaures Antimonoxyd-Blei resp. weinsaures Antimonoxyd-Baryum als in Wasser schwer lösliche Salze nieder. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$K_2 (Sb O)_2 (C_4 H_4 O_6)_2 + Pb N_2 O_6 = Pb (Sb O)_2 (C_4 H_4 O_6) + 2K N O_3$$

Es bildet sich hierbei also Kaliumnitrat. Nimmt man die Umsetzung mit grösseren Mengen vor, filtrirt den Niederschlag des weinsauren Antimonoxyd-Bleis ab, dampft das Filtrat stark ein und lässt es erkalten, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle einer Verbindung:

ab. Dieses Doppelsalz besteht also aus einem Molecül weinsaurem Antimonoxyd-Blei und einem Molecül Kalisalpeter, es verdankt seine Entstehung dem Umstande, dass das weinsaure Antimonoxyd-Blei in reinem Wasser zwar sehr schwer, in einer Lösung von salpetersaurem Kali aber ziemlich leicht löslich ist. Viel einfacher kann man daher diese Doppelverbindung erhalten, wenn man weinsaures Antimonoxyd-Blei in eine warme, Kaliumnitrat im Überschuss enthaltende Lösung einträgt. Auf analoge Weise stellt man die entsprechende Baryum-Verbindung dar. Löst man diese Doppelsalze wieder in Wasser auf, so scheiden sich aus der Lösung ganz ebenso, wie ich es bei ähnlichen Salzen früher gefunden

habe¹, die Componenten gesondert aus. Eine analoge Verbindung des Strontiums lässt sich nicht darstellen. Aus einer Lösung, welche weinsaures Antimonoxyd-Strontium und Kalisalpeter enthält, scheidet sich nämlich wieder Kalibrechweinstein ab. Man kann also einmal durch Zusatz von Strontiumnitrat zu einer Lösung von Kalibrechweinstein, weinsaures Antimonoxyd-Strontium unter gleichzeitiger Bildung von Kalisalpeter abscheiden, andererseits bildet sich aus einer Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Strontium und Kaliumnitrat im Überschuss wieder Kalibrechweinstein. Die Reaction ist also unter gewissen Umständen umkehrbar. Doppelverbindungen des weinsauren Antimonoxyd-Bleis, -Baryums und -Strontiums mit salpetersaurem Ammonium konnten nicht erhalten werden, es schieden sich aus Lösungen, welche diese Salze enthielten, Blei-, Baryum- und Strontiumnitrat ab.

Die beiden neu dargestellten Doppelsalze weinsaures Antimonoxyd-Blei + salpetersaures Kali und weinsaures Antimonoxyd-Baryum + salpetersaures Kali verdienen durch ihre Krystallform und ihre optischen Eigenschaften ein besonderes Interesse.

Weinsaures Antimonoxyd-Blei + salpetersaures Kali. Pb (Sb O)<sub>2</sub> (C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + K N O<sub>3</sub>



Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
· Sb	27,34	27,76
Pb	23,86	$23,\!44$
K	4.02	4,44

Hexagonal,

trapezoëdrisch-hemiëdrisch.

a:c=1:3,59269.

Beobachtete Formen (Fig. 1):  $p = (10\overline{1}0)$ , c = (0001),  $o = (10\overline{1}1)$ .

(1010)	( //	,
,	Gemessen	Berechnet
1011:0111	58°10′	_
$10\bar{1}1:10\bar{1}\bar{1}$	27 11	27° 6′ 12″
$10\overline{1}1:10\overline{1}0$	13 46	13 33 11
1011:0001	76 33	76 26 49
1010 - 0110	60	60

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Traube: Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VIII. 502, 525. 1893.

Die zuerst sich aus der Lösung abscheidenden Krystalle zeigen meist nur p und c; o besitzt, wenn es überhaupt vorhanden ist, nur sehr kleine Flächen. Die Krystalle sind in der Regel in der Richtung der Verticalaxe ausgedehnt, selten finden sich nach der Basis tafelförmige Individuen.

Die Krystalle des ersten Anschusses, welche meist nur eine Grösse von 2-3 mm erreichen, besitzen ausgezeichnet spiegelnde Flächen, sehr häufig kann man bei ihnen in der Mitte der Prismenflächen einen sehr stumpfen, ausspringenden Winkel bemerken, der eine Grösse von 1°54' erreichen kann. Ist dieser Winkel nicht zu beobachten, so nimmt man bei der goniometrischen Messung, wenn man auf die Mitte der Prismenflächen einstellt, stets zwei dicht übereinander liegende gleich scharfe Reflexe wahr, die mit ihrer oberen resp. unteren Hälfte zusammenfallen. Stellt man auf diesen, beiden Reflexen gemeinschaftlichen Theil bei der Messung ein, so erhält man in der Prismenzone einen Werth von genau 60°. Lässt man die Krystalle in der Mutterlauge fortwachsen, so nehmen zunächst die Pyramidenflächen etwas an Grösse zu, ohne jedoch jemals eine bedeutende Ausdehnung zu gewinnen; die Krystalle gleichen dann der in Fig. 1 gezeichneten Combination. Die Prismenflächen dieser grösseren Krystalle besitzen eine starke Streifung parallel 0001/1010, zeigen viele Knickungen und sonstige Unregelmässigkeiten, die bisweilen an eine mehr oder minder genauere Parallelverwachsung mehrerer Individuen erinnern. Auch auf den Basisflächen sind vielfach Unregelmässigkeiten zu beobachten. Endlich haben diese Krystalle ihre Durchsichtigkeit verloren; während die des ersten Anschusses verhältnissmässig hart waren und eine ziemlich deutliche Spaltbarkeit nach der Basis besassen, zeigen die grösseren eine sehr bröcklichte Beschaffenheit, die es meist unmöglich macht eine Spaltung parallel (0001) auszuführen.

Die trapezoëdrische Hemiëdrie des weinsauren Antimonoxyd-Bleis + salpetersauren Kalis geht erst aus den Ätzfiguren hervor, welche mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure. Schwefelsäure und Schwefelammonium hervorgerufen wurden. Auf der Basis gelang es mit Wasser nur kleine Ätzfiguren zu erzeugen, bei Anwendung von Säuren entstanden grössere; am geeignetsten erwies sich Salpetersäure. Dagegen erhielt ich auf den Prismenflächen mit Wasser die besten Ätzfiguren. Wurden die Prismenflächen nur kurze Zeit mit Wasser geätzt, so entstanden scharf ausgebildete, vierseitige Pyramiden, deren Combinationskanten mit den Prismenflächen den Prismenkanten resp. den Kanten 1010/1011 parallel zu gehen schienen; erst wenn das Wasser längere Zeit geeignet einwirken konnte, bildeten sich Pyramiden, deren seitliche Combinationskanten mit den Prismenflächen gegen die Prismenkanten deutlich geneigt waren. Da es nicht immer glückte, derartige Ätzfiguren sehr deutlich zu erhalten, ist ein Präparat, bei dem dies besonders gut gelungen war, photographirt worden (Taf. I Fig. 1). Man erkennt, dass die seitlichen Combinationskanten aller Ätzfiguren mit den Prismenflächen dieselbe Neigung gegen die Prismenkanten besitzen. Die Ätzfiguren auf zwei benachbarten Prismenflächen sind congruent und können durch eine Drehung um die Verticalaxe um 60° zur Deckung gebracht werden, sie liegen aber nicht symmetrisch zu einer den Prismenwinkel halbirenden Ebene. Die Krystalle besitzen also keine Symmetrieebene. Auf der Basis stellen die Ätzfiguren sechsseitige Pyramiden dar, ihre Combinationskanten mit (0001) sind nicht sehr deutlich; in einigen Fällen



kann man jedoch beobachten, dass sie nicht den Randkanten von (0001) parallel gehen, wenn sie auch nur um ein Geringes von der parallelen Lage abweichen. In Fig. 2 ist dies deutlicher dargestellt, als es der Wirklichkeit entspricht. Die Ätzfiguren auf den Pyramiden-

flächen gleichen im Allgemeinen denen auf den Prismenflächen, nur ist bei ihnen die der Basis zugewendete, parallel der Kante 1010/1011 gehende Combinationskante mit der Prismenfläche kürzer, als die dieser gegenüberliegende. Da die Ätzfiguren auf benachbarten Pyramidenflächen gleichfalls mit einander congruent sind, so können die Pyramiden nicht als die Combination zweier correlater Rhomboëder oder trigonaler Pyramiden trapezoëdrisch-tetartoëdrischer Krystalle aufgefasst werden. Die Ätzfiguren auf den Prismen- und Pyramidenflächen deuten weder in ihrer Ausbildung noch in ihrer Anordnung auf Hemimorphie in der Richtung der Verticalaxe hin, somit ist erste hemimorphe Tetartoëdrie und auch Ogdoëdrie ausgeschlossen. Die Krystalle des weinsauren Antimonoxyd-Bleis + salpetersauren Kalis besitzen hiernach sieben zweiseitige Symmetrieaxen und stellen das erste sichere Beispiel für die trapezoëdrische Hemiëdrie im hexagonalen System dar. Bekanntlich hat W. Vernadsky es schon früher wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Krystalle des Trimesinsäuretriäthylesters  $C_6 H_3 (C O_2 . C_2 H_5)_3$  der trapezoëdrisch-hemiëdrischen Gruppe des hexagonalen Systems angehören.

Mittelst des Bestäubungsverfahrens wurde ohne Ergebniss auf Pyroelektricität geprüft.

Weinsaures Antimonoxyd-Baryum + salpetersaures Kali. Ba (Sb O)<sub>2</sub> (C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + K N O<sub>3</sub>

Die Analyse ergab:

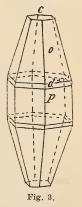
	Gefunden	Berechnet
Sb	30,34	30,01
Ba	16,60	16,91
K	4,64	4,81

Hexagonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch. a:c=1:3.02886.

Beobachtete Formen (Fig. 3):  $p = (10\overline{1}0)$ , c = (0001),  $o = (10\overline{1}1)$ ,  $d = (20\overline{2}1)$ ,  $v = (50\overline{5}1)$ .

	Gemessen	Berechnet
$10\overline{1}1:0\overline{1}11$	57° 28′	_
$10\overline{1}1:10\overline{1}0$	25 56	250 57' 24"
$10\overline{1}0:0001$	73 58	74 2 36
$10\overline{1}1:20\overline{2}1$	5 46	5 34 59
$20\overline{2}1:10\overline{1}0$	19 18	19 22 59
$10\overline{1}1:50\overline{5}1$	11 57	12 10 43
$50\overline{5}1:10\overline{1}0$	3 48	3 46 41
1010:0110	60	60

Die Krystalle erhalten sich in Bezug auf Wachsthumserscheinungen ähnlich wie die des Bleisalzes, nur werden hier bei längerem Fortwachsen in der Mutterlauge die Pyramidenflächen o sehr gross, sie sind dann oft stark gestreift und geben dann eine grosse Zehl fertlaufender



und geben dann eine grosse Zahl fortlaufender Reflexe, als bestimmte Flächen konnten nur (2021) (siehe Fig. 3) und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Тн. Liebisch: Physikal, Krystallographie. Leipzig 1891. 39.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> W. Vernadsky: Zeitschr. f. Kryst. 15, 473; 1889.

(5051) ermittelt werden. In einer Lösung, welche Nickelnitrat enthielt, entwickelten sich grössere Krystalle, welche der in Fig. 1 gezeichneten Combination glichen. Die Ätzfiguren sind dieselben wie die beim Bleisalze beschriebenen, nur sind die auf den Prismenflächen entstehenden nicht so stark gegen die Prismenkanten geneigt. Beide Salze sind demnach mit einander isomorph und auch das weinsaure Antimonoxyd-Baryum + salpetersaures Kali gehört der trapezoëdrisch-hemiëdrischen Gruppe des hexagonalen Systems an.

Isomorphe Mischungen von weinsaurem Antimonoxyd-Blei + salpetersaurem Kali und weinsaurem Antimonoxyd-Baryum + salpetersaurem Kali.

Eine Mischung ergab die Zusammensetzung:

 $5\left[\mathrm{Ba}\left(\mathrm{Sb}\,\mathrm{O}\right)_{\!\!2}\left(\mathrm{C}_{\!\!4}\,\mathrm{H}_{\!\!4}\,\mathrm{O}_{\!\!6}\right)_{\!\!2}+\mathrm{K}\,\mathrm{N}\,\mathrm{O}_{\!\!3}\right]+3\left[\mathrm{Pb}\left(\mathrm{Sb}\,\mathrm{O}\right)_{\!\!2}\left(\mathrm{C}_{\!\!4}\,\mathrm{H}_{\!\!4}\,\mathrm{O}_{\!\!6}\right)_{\!\!2}+\mathrm{K}\,\mathrm{N}\,\mathrm{O}_{\!\!3}\right]$ 

	Gefunden	Berechnet
Sb	28,91	29,19
Pb	9,01	9,22
Ba	10,28	10,24
K	4,51	4,67

Die Mischkrystalle unterscheiden sich nur dadurch von den Krystallen der Componenten, dass an ihnen Pyramidenflächen nicht auftraten; demgemäss konnte auch das Axenverhältniss nicht berechnet werden.

### Optische Eigenschaften.

Weinsaures Antimonoxyd-Baryum + salpetersaures Kali.

Platten parallel der Basis zeigen im senkrecht einfallenden Lichte eine sehr deutliche Feldertheilung; von den sechs Umgrenzungselementen aus erstrecken sich eben so viel Sectoren ins Krystallinnere und umschliessen in der Mitte ein hexagonales Feld, dessen Grenzlinien den Randkanten der Basis parallel gehen. Das Mittelfeld erscheint dunkel, die Randfelder lebhaft gefärbt. In Dünnschliffen tritt die Erscheinung noch besser hervor. Ein Dünnschliff parallel zur Basis, welcher aus einem Krystall so geschnitten wurde, dass die natürliche Basisfläche erhalten blieb, zeigt im senkrecht einfallenden Lichte das in Taf. II Fig. 2 photographirte Bild (von den sechs Randkanten geht hierbei keine den Nicolhauptschnitten parallel). Das Mittelfeld erscheint im Allgemeinen dunkel und hellt sich bei

einer vollen Horizontalumdrehung bis auf einige unregelmässig begrenzte Partieen nicht auf. Man kann diese nur wenig helleren Flecken in der Photographie deutlich wahrnehmen. Schaltet man ein Gypsblättchen vom Roth I. Ordnung ein, so treten sie noch deutlicher hervor. Die Stellen des Mittelfeldes, welche bei einer vollen Umdrehung keine Aufhellung erleiden, lassen im convergenten Licht das Interferenzbild eines optisch einaxigen Krystalls erkennen, dessen schwarzes Kreuz sich wenig oder gar nicht öffnet, die helleren Partieen hingegen erscheinen deutlich zweiaxig mit einem Axenwinkel von 5-10°. Diese helleren Flecken im Mittelfeld besitzen nicht an allen Stellen die gleiche optische Orientirung, insofern die Ebenen der optischen Axen in benachbarten Partieen auf einander senkrecht stehen. In einigen Präparaten konnte auch beobachtet werden, dass das ganze Mittelfeld zweiaxig (Axenwinkel bis 10°) war und die Axenebenen in verschiedenen Theilen gleichfalls auf einander senkrecht standen. Die Randfelder sind, wie aus der Photographie hervorgeht, nicht einheitlich; einmal enthalten sie zahlreiche, den zugehörigen Randkanten der Basis ungefähr parallel verlaufende Streifen, die alle eine verschiedene optische Orientirung besitzen, ausserdem zeigen sie wandernde Auslöschung, wie dies besonders im oberen rechten Randfeld der Photographie zu erkennen ist. Während z. B. die Hauptmasse des rechten, weissen Randfeldes ungefähr # zur zugehörigen Randkante auslöscht, zeigt der am Rande gelegene, etwas dunkle Streifen in ihm eine Auslöschungsschiefe von 32°, der links davon befindliche sehr schmale und hellere eine solche von 20° in Bezug auf die Randkante. Von den eingelagerten Streifen abgesehen löschen je zwei gegenüberliegende Randfelder gleichzeitig aus. Die Randfelder zeigen im convergenten Licht das Interferenzbild eines optisch zweiaxigen, positiven, senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen Krystalls mit ziemlich starker Dispersion der optischen Axen. Die Grösse des Winkels der optischen Axen und die Lage der Axenebene ist in einem Randfeld wechselnd. Während in dem grössten Theil des bereits erwähnten rechten weissen Randfeldes die Ebene der optischen Axen ungefähr parallel der Randkante liegt und der Axenwinkel 50-60° (nach Schätzung) beträgt, ist er in dem dunklen Streifen ungefähr um 10° kleiner und die Ebene der optischen Axen in ihm ungefähr 30° geneigt gegen die Randkante.

Je mehr sich ein Schliff von der natürlichen Basisfläche des Krystalls entfernt, um so kleiner erscheint das Mittelfeld, um so grösser die Randfelder, oft verschwindet ersteres in der Mitte des Krystalls fast ganz, um dann weiter von der Mitte entfernt wieder an Grösse zuzunehmen. Nicht immer verläuft indess die Erscheinung in gleicher Regelmässigkeit, bisweilen wächst das Mittelfeld wieder, noch bevor es die Mitte des Krystalls erreicht hat. Auch in Bezug auf die Grösse der Randfelder herrscht keine Gesetzmässigkeit (Taf. II Fig. 2), bisweilen treten einige auf Kosten benachbarter fast ganz zurück. Schliffe, in denen die natürliche Basisfläche noch erhalten geblieben ist, zeigen oft die Randfelder nur als ganz schmale Leisten. Pyramidale und prismatische Krystalle lassen in den Schliffen senkrecht zur Verticalaxe keinen Unterschied erkennen.

Beobachtet man einen natürlichen Krystall im senkrecht einfallenden polarisirten Licht durch zwei gegenüberliegende Prismenflächen, so bemerkt man an ihm nichts Ungewöhnliches, er löscht genau ‡ zur Prismenkante aus und zeigt das Weiss höherer Ordnung. Dünnschliffe parallel einer Prismenfläche erscheinen in sehr lebhaften Interferenzfarben, sie lassen aber unregelmässig begrenzte Partieen erkennen, deren Auslöschungsschiefe in Bezug auf die Prismenkante 6° beträgt; namentlich längs der Prismenkanten treten solche Streifen auf. Dieses Verhalten zeigen sowohl Präparate, in denen noch eine natürliche Prismenfläche erhalten geblieben ist, als auch solche, die dem Krystallinnern entnommen sind. Im convergenten Licht erkennt man sehr undeutlich das Bild eines zweiaxigen, senkrecht zur zweiten Mittellinie geschnittenen Krystalls.

Eine geringe Temperaturerhöhung vermag auf die Structurverhältnisse dieser Krystalle keine Wirkung auszuüben; bei etwas stärkerer Erwärmung werden die Krystalle in Folge der bald eintretenden Zersetzung trübe.

Die optischen Eigenschaften des weinsauren Antimonoxyd-Baryums — salpetersauren Kalis gleichen auffallend denen des ebenfalls hexagonalen Milarits, die schon vor längerer Zeit eingehend von F. Rinne untersucht wurden. Nur zeigen beim

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> F. RINNE: Dies. Jahrb. 1885, II. 1.

Milarit in Schliffen senkrecht zur Verticalaxe das Mittelfeld und die Schliffe parallel zu einer Prismenfläche eine complicirtere Structur. Dass beim Milarit noch Pyramidenfelder auftreten, die dem weinsauren Salze fehlen, ist darauf zurückzuführen, dass die Krystalle des ersteren die Combination einer Pyramide erster Ordnung mit dem Prisma zweiter Ordnung darstellen, während hier Prisma und Pyramide derselben Art sind. Einer nachträglichen freundlichen Mittheilung des Herrn F. Rinne 1 verdanke ich auch noch die Kenntniss, dass auch beim Milarit das Mittelfeld einaxig, die Randfelder dagegen zweiaxig sind. Nach Ramsay 2 wird der Milarit durch längeres Erhitzen bei Rothgluth dauernd einaxig. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des weinsauren Antimonoxyd-Baryums - salpetersauren Kalis lässt sich hier ein ähnlicher Versuch nicht ausführen. Trotz der optischen Anomalieen konnte Rinne auf Grund der Ergebnisse der goniometrischen Untersuchung und der Ätzfiguren den berechtigten Schluss ziehen, dass dem Milarit als ursprüngliche Gleichgewichtslage die hexagonale zukomme, was durch den Ramsay'schen Versuch später bestätigt wurde. Auch bei dem weinsauren Antimonoxyd-Baryum + salpetersaurem Kali muss man nach Winkelverhältnissen und Ätzfiguren das hexagonale Krystallsystem und hier insbesondere noch die trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe annehmen. R. Brauns 3 stellt den Milarit zu den optisch anomalen Krystallen, bei denen die Ursache der Anomalien unbekannt ist. Ob das weinsaure Antimonoxyd-Baryum + salpetersaures Kali zu den eigentlichen optisch anomalen Krystallen zu rechnen ist, oder ob die Erscheinungen,

<sup>1</sup> Herr F. Rinne theilte mir Folgendes mit: "Bei neuerdings gefertigten Milaritdünnschliffen zeigt das Innenfeld im convergenten, polarisirten Licht die Erscheinung eines verwaschenen, schwarzen Kreuzes, das beim Drehen des Objecttisches nur geringe oder keine Veränderungen erfährt. Die Randfelder sind deutlich zweiaxig, die erste Mittellinie steht senkrecht auf der Schlifffläche. Die Doppelbrechung ist wie beim Innenfelde negativ. Die Ebene der optischen Axen geht in den Prismenfeldern parallel den Begrenzungslinien der Schliffe. In den Pyramidenfeldern hat diese Ebene entsprechend den anders als in den Prismenfeldern gelegenen Auslöschungsrichtungen eine veränderte Lage."

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> W. Ramsay: Öfvers. af Kgl. Sv. Vet. Akad. Förh. 1885. No. 9. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> R. Brauns: Die optischen Anomalien der Krystalle. Leipzig 1891. 342.

welche diese Krystalle darbieten, im Sinne der Mallard'schen Hypothese, durch die Annahme eines innigen, zwillingsartigen Durchdringens isomorpher — hier als rhombisch mit Winkeln von annähernd 120° anzunehmender — Raumgitter, die eine geringere Symmetrie, als das ganze Krystallgebilde besitzen, zu deuten sind, möchte ich nach den vorliegenden Untersuchungen nicht entscheiden. Jedenfalls kann durch die letztere Annahme die optische Einaxigkeit und schwache Zweiaxigkeit im Mittelfeld, die schwankende Grösse des Axenwinkels in den Randfeldern besser erklärt werden, als durch Dimorphie, Spannungserscheinungen oder Gerüstbildung; hiernach wäre dann das weinsaure Antimonoxyd-Baryum — salpetersaure Kali als mimetisch hexagonal trapezoëdrisch-hemiëdrisch aufzufassen.

## Weinsaures Antimonoxyd-Blei + salpetersaures Kali.

Der Hauptunterschied, den dieser Körper gegen die oben beschriebene analoge Baryum-Verbindung zeigt, ist zunächst der, dass man in dickeren Platten, welche senkrecht, geneigt oder parallel zur Verticalaxe liegen, im convergenten Licht kein Axenbild erblickt. Dickere Platten, parallel der Basis im senkrecht einfallenden Licht betrachtet, bieten einen sehr wechselnden Anblick dar. Bald verleihen ihnen zahlreiche kleine, verschieden gefärbte Felder ein fast mosaikartiges Aussehen, bald weisen sie eine mehr faserige oder buntstreifige Structur auf. Bei einer vollen Horizontalumdrehung einer solchen Platte tritt an keiner Stelle Dunkelheit ein. Beobachtet man einen Krystall durch zwei gegenüberliegende Prismenflächen im senkrecht einfallenden Licht, so bemerkt man häufig zahlreiche, lebhaft gefärbte, mehr oder weniger scharf begrenzte Streifen ungefähr senkrecht zur Prismenkante. Bei einer Umdrehung ändern sich die Farben in einem solchen Streifen nicht gleichmässig, sondern die Farbenänderung schreitet mit der Umdrehung fort. Andere zeigen hingegen keine farbigen Streifen, sondern unregelmässig begrenzte verschieden gefärbte Partieen. In keiner Stellung werden die Krystalle dunkel. In gewisser Hinsicht erinnern diese Erscheinungen an ähnliche am Kalium-Lithiumsulfat beobachtete 1.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. TRAUBE: Dies. Jahrb. 1892. II. 62.

Bereits aus diesen Beobachtungen kann man darauf schliessen, dass sich die Krystalle aus zahlreichen verschieden orientirten Lamellen aufbauen müssen. Durch die Untersuchung von Dünnschliffen wird diese Vermuthung auch be-

stätigt.

In Dünnschliffen senkrecht zur Verticalaxe beobachtet man, ganz wie beim Baryum-Salz, häufig eine Theilung in sechs Randfelder und ein Mittelfeld, auch hier nehmen meist nach der Tiefe die Randfelder an Grösse zu, das Mittelfeld dagegen ab. Die optische Structur der Felder ist aber hier eine ganz andere. In Taf. II Fig. 3 ist ein Schliff photographirt. Man bemerkt zunächst im Mittelfeld eine Theilung in zwölf Felder, sechs breite und sechs schmale leistenförmige (eins der letzteren, welches ungefähr in die linke Ecke unten einmündet, ist nur wenig sichtbar), welche mit einander abwechseln. Bemerkenswerth ist, dass die leistenförmigen Felder, welche sich übrigens unter 60° schneiden, nie von der Mitte einer Randkante des Mittelfeldes ausgehen. In Bezug auf die Auslöschungsschiefe der einzelnen Theile des Mittelfeldes gegen einander und gegen die Randfelder lässt sich eine Gesetzmässigkeit nicht erkennen. Die einzelnen Felder löschen sehr undulös aus, man kann bei genauer Prüfung erkennen, dass dies auf einer Übereinanderlagerung verschiedener Lamellen beruht: unter jedem Theil des Mittelfeldes liegen noch mehrere kleinere von ähnlicher Gestalt, die in der Photographie nicht mehr deutlich hervortreten. Bei der Beobachtung im convergenten Licht vermag man in keinem einzigen Theil des Mittelfeldes ein Axenbild erkennen, höchstens erblickt man einen schwarzen Balken quer über das Gesichtsfeld wandern, dieser Balken ist oft schlangenförmig nach zwei entgegengesetzten Seiten gebogen, bisweilen durchsetzt er nicht das ganze Gesichtsfeld, sondern verblasst an beiden Enden, bevor er den Rand des Gesichtsfeldes erreicht hat. Ähnlich verhalten sich die Randfelder, nur ist hier der schwarze Balken von farbigen Rändern umsäumt. Die Randfelder setzen sich auch hier aus verschiedenen Streifen zusammen, welche ungefähr parallel zur zugehörigen Randkante liegen und lebhafte, in demselben Feld aber verschiedene Interferenzfarben erkennen lassen. Auch die Randfelder lassen in Bezug auf die Auslöschung keine Gesetzmässigkeit erkennen; zwar finden sich in ihnen stets einige Streifen, welche ungefähr ‡ zur Randkante auslöschen, die meisten Streifen zeigen jedoch eine wechselnde, ziemlich grosse Auslöschungsschiefe bis 30°. Wie man aus der Photographie ersieht, verhalten sich gegenüberliegende Randfelder in Bezug auf Farbenvertheilung und Auslöschung nicht gleich. Der Charakter der Doppelbrechung im Mittel- und den Randfeldern ist positiv. Dies eben beschriebene Verhalten zeigen jedoch durchaus nicht etwa alle Krystalle. Eine sehr auffallende Structur wurde in einem Dünnschliff beobachtet, in dem die natürliche Basis noch erhalten geblieben war und der keine Randfelder aufweist; er ist in Taf. II Fig. 4 photographirt. Man bemerkt in ihnen zahlreiche Sechsfeldersysteme, von denen eins hier neben-



stehend (Fig. 4) schematisch gezeichnet ist. Es stellt ein gleichseitiges Sechseck dar, welches durch die Diagonalen in sechs gleichseitige Dreiecke zerfällt. In Wirklichkeit sind die Dreiecke in einem solchen System meist nicht von gleicher Grösse; sie zeigen lebhaft blaue und gelbe Interferenzfarben,

ihre Doppelbrechung ist positiv. Diese Sechsfeldersysteme liegen in grosser Zahl und in ganz verschiedener Grösse in einem solchen Dünnschliff neben und über einander. In Folge dieser Überlagerung zeigen die einzelnen Dreiecke eines Systems ganz wechselnde, sogar in einem und demselben Dreieck verschiedene Auslöschung und es lässt sich nicht feststellen, ob die einzelnen Felder eines solchen Systems # zu den sie einschliessenden Diagonalen oder # zur zugehörigen Randkante auslöschen. Die einzelnen Systeme sind zwar unter einander parallel angeordnet, aber ihre Diagonalen gehen nicht den Randkanten der Basis parallel, sondern sind um ungefähr 8º gegen sie geneigt. Im convergenten Licht beobachtet man in einem Dreiecke eines solchen Systems nur einen schwarzen Balken. In der Photographie (Fig. 4) erblickt man links unten ein grosses Sechsfeldersystem mit vier hellen und zwei ganz dunklen Feldern, man erkennt auch in dem obersten nicht ganz weissen Felde noch zwei weitere Systeme, deren unterste Felder sehr klein sind, ebenso in dem linken schwarzen

Feld am Rande ein kleines System u. s. f. Der Parallelismus der einzelnen Theile und ihre undulöse Auslöschung tritt in der Photographie deutlich hervor, die vielfache Übereinanderlagerung aber, wie sie unter dem Mikroskop wahrzunehmen ist, kann hier nie der Wirklichkeit entspechend genau wiedergegeben werden, weil in Folge der Überlagerung beim Photographiren auf jedes System besonders eingestellt werden müsste. In tieferen Schnitten treten in diesem Krystall noch kleine Randfelder auf, das Mittelfeld behält die gleiche Beschaffenheit. Es hat hiernach den Anschein, als ob der Krystall sich aus lauter einzelnen, sehr dünnen sechsseitigen Lamellen aufbaue, die alle Sechsfeldertheilung besitzen. Der Krystall, der in Taf. II Fig. 4 photographirt ist, besitzt eine Dicke von 1 mm. Ätzfiguren, welche auf Krystallen ähnlicher Structur hervorgerufen wurden, zeigten nichts, was auf die Inhomogenität des Krystalls hätte hinweisen können.

In Taf. II Fig. 5 ist ein Dünnschliff photographirt, der gleichfalls noch die ursprüngliche Basis besitzt. Hier zeigt der ganze Schliff einen Zerfall in sechs Felder. Die einzelnen Sectoren sind auffällig durch ihre ungewöhnlich fasrige Structur, welche fast an sphärolithische Ausbildung erinnert. Bei einer Umdrehung wandern die Auslöschungen in einem Feld gleichmässig fort, es ist immer nur ein Theil in ihm dunkel. An der Grenze gegen das Nachbarfeld wird die Auslöschung etwas präciser und setzt ab. Dieser radialfasrige Aufbau bewirkt es, dass in Folge der wandernden Auslöschung in den meisten Stellungen das Präparat nicht in sechs, sondern in mehr Sectoren getheilt erscheint, in der Photographie treten beispielsweise acht oder neun deutlich hervor. Die einzelnen Fasern in einem Sector sind oft wellig gebogen, vergl. das oberste Feld in der Photographie. Eine ähnliche Structur scheint Ramsay (l. c.) in einem Falle in einem Mittelfeld eines Milarits beobachtet zu haben, er weist ebenfalls auf die nicht zu verkennende Ähnlichkeit mit Sphärolithenbildung hin. Vielleicht kann auch das von Rinne (l. c. p. 12) in Milaritschliffen parallel einer Prismenfläche beschriebene Auftreten kleiner weisser Kreuze, zwischen deren Arme deutliche schwarze Kreuze auftreten, als ähnliche Erscheinung aufgefasst werden.

Sehr merkwürdig ist es nun, dass, wie man vielfach wahrnehmen kann, das Centrum einer derartigen radialfasrigen Structur nicht mit dem ungefähren Mittelpunkt der Krystallplatte zusammenfällt, wie es Taf. II Fig. 5 zeigt, sondern hart am Rande liegt und dass in einem Präparat nicht ein, sondern mehrere derartige Centren auftreten. Diese Erscheinung ist in Taf. II Fig. 6 abgebildet, wo nur ein Theil eines Präparates photographirt ist. Man erkennt deutlich vier Centren, die am Rande auftreten, der übrige Theil des Schliffes wird von den fasrigen Feldern eingenommen, welche von diesen Centren ausgehen. Unverkennbar erinnert das Auftreten mehrerer solcher Centren an den oben beschriebenen Aufbau aus Sechsfeldersystemen. Ein bemerkenswerther Fall ist auch in Taf. II Fig. 7 wiedergegeben. Die fasrige Ausbildung tritt deutlich hervor, man bemerkt zwei Centren, eins liegt hart am Rande der linken unteren Randkante, hier sind nur vier Sectoren zu deutlicher Ausbildung gelangt; ein zweites befindet sich rechts hart an der obersten Randkante. Von diesem geht das scharf begrenzte, schwarze, dreieckige Feld aus.

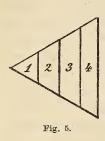
Eine ganz ungewöhnliche Structur zeigt endlich eine aus der Mitte eines Krystalls geschnittene Platte (Taf. II Fig. 8), in welcher mehrere (sechs), grosse radialfasrige Systeme an den Rändern auftreten, es sind von ihnen nur die den Randkanten zugewandten Sectoren zu deutlicher Ausbildung gelangt; der centrale Theil des Schliffes wird von zahlreichen, kleinen radialfasrigen Systemen erfüllt. Diese durchaus nicht selten zu beobachtende Erscheinung ist dadurch besonders merkwürdig, dass in dem Präparat, obwohl es der Mitte eines Krystalls entnommen ist, die Randfelder fehlen; anscheinend werden sie durch die grossen radialfasrigen Systeme ersetzt.

Die Structur senkrecht zur Verticalaxe geschnittener Platten ist, wie man aus vorstehender Beschreibung entnehmen kann, ungemein mannigfaltig. Es ist unmöglich, all' die verschiedenartigen Bilder zu beschreiben, die man bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl derartiger Präparate wahrnehmen kann, nur einige besonders typische Beispiele wurden ausgewählt.

Dünnschliffe parallel einer Prismenfläche, bei denen die na-

türlichen Flächen noch erhalten geblieben sind, zeigen eine sehr undulöse Auslöschung, die mit der Prismenkante einen Winkel von 40° bildet. Es treten in solchen Schliffen unbestimmt begrenzte, ungefähr der Prismenkante parallele Streifen besonders an den Rändern auf, welche in ihrer Auslöschung bis zu 150 von der allgemeinen abweichen. Ausserdem beobachtet man besonders an den Krystallenden unter einander parallele, nach einer Seite keilförmig auslaufende, gegen die Basis schwach geneigte Streifen, von denen abwechselnde ungefähr # zur Prismenkante auslöschen, die dazwischen liegenden besitzen hingegen eine Auslöschungsschiefe von ca. 32° gegen die Prismenkante. Schliffe, die dem Krystallinnern entnommen sind, zeigen einen viel complicirteren Aufbau. Der Anblick, den solche Präparate gewähren, ist ein sehr verschiedenartiger. In Taf. II Fig. 3 ist ein derartiger Dünnschliff in einer Stellung photographirt, dass die Prismenkanten einen Winkel von 450 mit den Nicolhauptschnitten bilden. Eine gewisse Regelmässigkeit im Aufbau besitzt nur der mittlere Theil des in lebhaften Interferenzfarben erscheinenden Präparates. Man bemerkt dort einen fast ganz dunkel erscheinenden Zwickel, dessen schmalster Theil in jeder Stellung dunkel bleibt, während er sonst in seinen verschiedenen Theilen ganz verschieden auslöscht. Auch in den andern Theilen des Krystalls wechselt die Grösse der Auslöschungsschiefe, gegen die Prismenkante gemessen, ungemein rasch. An dem oberen Ende bemerkt man die bereits beschriebenen Streifen. Beobachtet man den schmalsten Theil des Zwickels im convergenten Licht, so sieht man einen ganz verschwommenen Balken, in den anderen Theilen des Zwickels ist der Balken deutlicher und wird von farbigen Rändern umsäumt.

Da man in Schliffen senkrecht und parallel zur Verticalaxe im convergenten Licht oft ein Bild wahrnahm, welches dem eines zweiaxigen zu einer optischen Axe ungefähr senkrecht geschnittenen Krystalls glich, so wurden Dünnschliffe nach anderen Richtungen geschnitten, um eventuell die optische Orientirung der die Krystalle aufbauenden Lamellen feststellen zu können. In der That wurde mehrfach in Schliffen, welche ungefähr 45° gegen die Verticalaxe geneigt in einer Zone [0001.1010] geschnitten worden waren, an einigen Stellen deutliche Axenbilder erhalten. In einem derartigen Präparat, welches ungefähr Taf. II Fig. 3 glich, wurde in zwei gegenüber liegenden Randfeldern das Bild eines optisch zweiaxigen, positiven, senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen Krystalls ohne farbige Lemniscaten beobachtet. Das Randfeld, in dem das Auftreten eines Axenwinkels beobachtet werden konnte, zerfiel in vier der zugehörigen Randkante parallele Theile



(siehe die nebenstehende Fig. 5). 1 blieb im senkrecht einfallenden Licht bei einer vollen Umdrehung dunkel, im convergenten zeigte es das sehr gestörte Bild eines zur optischen Axe senkrecht geschnittenen, einaxigen Krystalls, dieser Theil entsprach also einem Theil des Mittelfeldes. 2 besass eine Auslöschungsschiefe von 20° gegen die Randkante, Winkel der optischen Axen 60—70°,

Ebene der optischen Axen 10° geneigt zur Randkante; 3 löschte parallel und senkrecht zur Randkante aus, Axenwinkel 70-80°. Ebene der optischen Axen parallel der Randkante. 4 zeigte eine Auslöschungsschiefe von 7° gegen die Randkante, aber im entgegengesetzten Sinne wie 2, im convergenten Licht liess es nur eine optische Axe erkennen. In den anderen, lebhafte Interferenzfarben aufweisenden Randfeldern waren Axenwinkel nicht zu beobachten, nur das dem beschriebenen gerade überliegende verhielt sich ebenso. Um nun festzustellen, ob jedes Randfeld in einem Schnitte in einer Neigung von 45° gegen die Verticalaxe dieselbe Erscheinung erkennen liesse, hätte man an einem einzigen Krystall sechs derartige Schnitte, also in jeder Zone [0001.1010] einen ausführen müssen. Leider gestattete die Kleinheit der Krystalle dies nicht. Man kann sich daher von dem Aufbau derjenigen Krystalle dieser Substanz, welche bisweilen eine in mancher Hinsicht ähnliche Feldertheilung wie das Baryum-Salz besitzen, keine sichere Vorstellung machen. Nur so viel ist gewiss, dass die Theile, welche diese Krystalle aufbauen, eine geringere Symmetrie besitzen, als dem rhombischen System zukommt, dies beweist insbesondere die schiefe Auslöschung auf den Prismenflächen. Einen klaren Einblick in die Structur der Krystalle dürfte man wohl erst erhalten, wenn es gelingt,

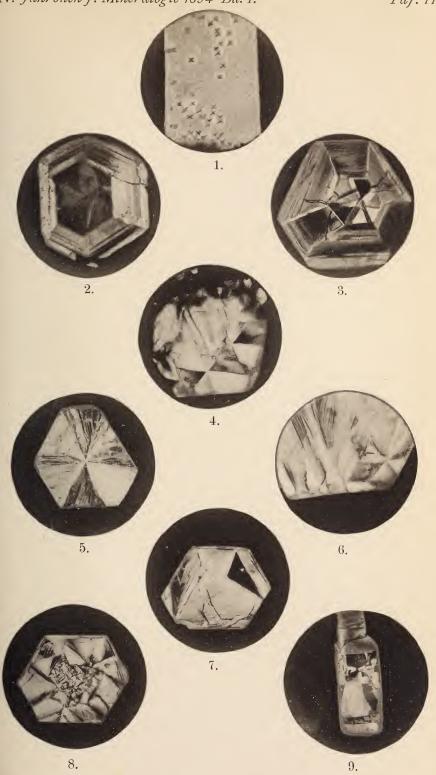
grössere Krystalle herzustellen, welche nicht die oben erwähnte bröcklige Beschaffenheit zeigen und es daher gestatten, orientirte Schliffe nach mehreren Richtungen an einem Individuum auszuführen. Es erscheint daher zweckmässig, einstweilen noch von einer Erklärung der Erscheinungen, welche diese Krystalle darbieten abzusehen und nur festzustellen, 1) dass die geometrische Ausbildung der Krystalle hexagonal ist, 2) dass die Ätzfiguren auf die trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe dieses Systems hinweisen, 3) dass die Krystalle sich theils aus zahlreichen zweiaxigen Lamellen aufbauen, theils eine fasrige Structur besitzen, 4) dass bisweilen in Krystallen, welche aus Lamellen aufgebaut sind, in Schnitten unter 450 geneigt zur hexagonalen Verticalaxe optische Einaxigkeit zu beobachten ist.

#### Mischkrystalle.

Die optischen Eigenschaften der Mischkrystalle, denen nach der obigen Analyse die Zusammensetzung 5 [Ba (Sb O),  $({\rm C_4\,H_4\,O_6)_2 + K\,N\,O_3}] + 3\,[{\rm Pb\,(Sb\,O)_2\,(C_4\,H_4\,O_6)_2 + K\,N\,O_3}]\,{\rm zu-}$ kam, zeigten ein Verhalten, welches sich dem des reinen Baryum-Salzes sehr näherte. In Schliffen senkrecht zur Verticalaxe erschien das Mittelfeld bisweilen etwas radialfasrig. Die Randfelder besassen einen Axenwinkel von 30-40°, also einen kleineren als die reinen Baryum- und Blei-Verbindungen; auch die Dispension der optischen Axen ist nicht so stark, wie bei ersterem. In einem Falle wurde sogar in den Randfeldern ein Axenwinkel von nur ungefähr 10° beobachtet. Schliffe parallel zur Verticalaxe zeigten eine Auslöschung # zur Prismenkante, einige Theile in ihnen besassen dagegen eine Auslöschungsschiefe von 10°.

Die hier untersuchten Substanzen wurden von mir im zweiten chemischen Institut der Universität dargestellt.

Berlin, März 1893.



# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: 1894

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

Artikel/Article: Über die Doppelsalze des weinsauren Antimonoxyd-

Bleis und -Baryums mit salpetersaurem Kalium 245-261