

# Künstliche Darstellung von Anatas und Rutil mittelst der Phosphorsalzperle.

Von

**Bruno Doss.**

(Mit Tafel II.)

Kurze Zeit, nachdem G. ROSE<sup>1</sup> die bekannten Angaben über die Bildung von tafelförmigem Anatas beim Übersättigen einer Phosphorsalzperle mit künstlicher oder natürlicher Titansäure veröffentlicht hatte, erhielten dieselben eine Berichtigung, indem A. KNOP<sup>2</sup> den Nachweis führte, dass die betreffenden Krystalle phosphorsäurehaltig sind und ein spec. Gew. von nur 2,9 besitzen, während von G. WUNDER<sup>3</sup> erkannt wurde, dass sie ausser  $P_2O_5$  auch noch  $Na_2O$  enthalten und in ihrer Zusammensetzung der Formel  $Ti_2Na(PO_4)_3$  entsprechen, also Titannatriumphosphat darstellen<sup>4</sup>. Zugleich wurde durch

<sup>1</sup> Über die Darstellung krystallisirter Körper vermittelt des Löthrohrs. Monatsber. d. Akad. d. Wiss. z. Berlin 1867. p. 129 u. 450. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. 101. p. 217 und Bd. 102. p. 385. 1867.

<sup>2</sup> Aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 157. p. 363. 1871.

<sup>3</sup> Über die aus Glasflüssen krystallisirten Zinn- und Titanverbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 4. p. 339. 1871.

<sup>4</sup> In der auf die Notiz von R. BRAUNS (dies. Jahrb. 1892. II. 237) erfolgten Selbst-Berichtigung (ebend. 1893. I. 89) — beide erschienen während des Beginns der Ausführung vorliegender Untersuchungen — findet sich die WUNDER'sche Formel unrichtig als  $TiNa_2(PO_4)_2$  wiedergegeben. Eine solche Verbindung ist trotz der darauf hinizielenden Versuche WUNDER's nicht erhalten worden. Die von BRAUNS angegebenen Procentzahlen beziehen sich auf die durch die eine Analyse (2 wurden ausgeführt) gefundenen, nicht auf die aus der Formel  $Ti_2Na(PO_4)_3$  berechneten Werthe. Diese letzteren ergeben sich unter Zugrundelegung der neueren Atom-

letzteren Forscher festgestellt, dass die Krystalle weder quadratisch (ROSE), noch rhombisch (KNOP) sind, sondern würfelförmliche Rhomboëder repräsentiren, deren Randkanten-

gewichtszahlen, abweichend von den WUNDER'schen Angaben, wie folgt:  $\text{TiO}_2 = 39,62$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 52,70$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 7,68$ ; sie stimmen sehr genau mit den durch die Analyse gefundenen Werthen:  $\text{TiO}_2 = 39,43$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 52,77$  (Mittel aus 2 Anal.),  $\text{Na}_2\text{O} = 7,94$  (desgl.), Summa 100,14, überein. Die beträchtlich hiervon abweichenden Werthe, welche KNOP bei der Untersuchung der Krystalle fand und welche ihn zur Aufstellung der Formel  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2$  führten, sind auf die unzulängliche Methode seiner Analyse zurückzuführen (cf. WUNDER l. c. p. 348), nicht darauf, dass etwa beiden Forschern verschiedene Substanzen vorgelegen haben. Aus den beiderseitigen Beschreibungen geht evident hervor, dass die untersuchten Krystalle identisch sind. Ferner decken sich die von OUVARD (Compt. rend. t. 111. p. 177. 1890) dargestellten Rhomboëder von  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , welche BRAUNS in der „Berichtigung“ als 3. Verbindung anführt, vollkommen mit den Rhomboëdern von  $\text{Ti}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ , denn beide Formeln unterscheiden sich nur durch verschiedene Schreibweise. Demnach müsste man die von BRAUNS gemachte Angabe: nach den bisher ausgeführten Untersuchungen „könnten sich beim Zusammenschmelzen von Titansäure und Phosphorsalz drei verschiedene Verbindungen bilden (Krystalle von KNOP, WUNDER, OUVARD), von denen mindestens zwei rhomboëdrisch wären“, dahin berichtigen, dass bis zu jener Zeit nur eine einzige Verbindung existirte, nämlich die Rhomboëder von  $\text{Ti}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ . Aber auch so wäre die Berichtigung ungenügend, da OUVARD (l. c.) — was BRAUNS entgangen — noch die Verbindung  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2 = \text{TiP}_2\text{O}_7$  in regulären Krystallen (O oder  $\text{O} \cdot \infty\text{O}\infty$ ) dargestellt hat durch Zusammenschmelzen von  $\text{NaPO}_3$  oder  $\text{KPO}_3$  mit relativ wenig  $\text{TiO}_2$ , also dieselben Krystalle, welche von HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (Compt. rend. t. 102. p. 1017. 1886) schon beim Erhitzen einer Lösung von Titansäure in Orthophosphorsäure auf  $700\text{--}800^\circ$  erhalten worden waren, und die in den dargestellten Krystallen von  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  und  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  isomorphe Verbindungen besitzen (Compt. rend. t. 96. 1883. p. 1052; t. 99. 1884. p. 789; t. 102. 1886. p. 1017). [In der anorg. Chemie v. MICHAELIS (5. Aufl. IV. Abth. 2. Hälfte. p. 1579) ist bei Angabe der Darstellung von  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  durch HAUTEFEUILLE und MARGOTTET unzutreffenderweise von einem „Verdunstenlassen“ der Lösung von Titansäure in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  die Rede.] OUVARD's Angaben (l. c.) über die von ROSE und KNOP erhaltenen Producte mangelt übrigens WUNDER's Berichtigung. Auch hat KNOP für die Rhomboëder nicht die Formel  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ , wie OUVARD meint, sondern  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2$  gefunden. — Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Oktaëder, welche G. ROSE (l. c. p. 139) erhielt, als er Titansäure mit Phosphorsalz in einem lose bedeckten Platintiegel schmolz und ein Stück des entstandenen sapphirblauen Glases in der äusseren Flammenspitze erhitzte, nicht  $\text{Ti}_3\text{O}_4$  sind, wie er vermuthet (eine Analyse mangelt, und die Verbindung  $\text{Ti}_3\text{O}_4$  ist trotz vielfacher Versuche bis heute

winkel im Mittel zahlreicher Messungen zu  $91^{\circ} 44'$  sich ergab<sup>1</sup>.

Diese Berichtigungen sind merkwürdigerweise bis in die neueste Zeit von mineralogischer Seite aus nicht allseitig beachtet worden, so dass die ROSE'sche „Anatas“-Darstellungsmethode in manchen mineralogischen Werken noch figurirt<sup>2</sup>, noch nicht dargestellt worden), sondern identisch sind mit OUVARD's regulären Krystallen von  $TiP_2O_7$ .

Es möge hier Erwähnung finden, dass wir OUVARD sehr schätzenswerthe Untersuchungen über das Verhalten der Oxyde von Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Ce, La, Di, Al, Fe, Cr gegenüber dem Meta-, Pyro- und Orthophosphat von Kalium und Natrium beim Schmelzprocess verdanken (Recherches sur l'action des phosphates alcalins sur quelques oxydes métalliques. Ann. d. chim. et d. phys. 6 sér. t. 16. p. 289. 1889. cf. Compt. rend. t. 106. p. 1599 u. 1729). Er erhielt 64 krystallisirte Verbindungen, darunter 30 neue; sie wurden chemisch und krystallographisch untersucht. Durch fernere Arbeiten (ebenda t. 17. p. 227. 1889; cf. Compt. rend. t. 105. p. 30 u. 255) gelangte er zu dem bemerkenswerthen Resultate, dass weder die mit dem Meta-, noch die mit dem Pyrophosphat des Natriums dargestellten Doppelverbindungen der Thorsäure bezw. der ihr chemisch so nahestehenden Zirkonsäure krystallographisch oder chemisch parallelisirt werden können. — Schon vorher waren durch HAUTEFEUILLE und MARGOTTET die krystallinischen Verbindungen untersucht worden, welche beim Schmelzen von  $HPO_3$  oder  $Ag_3PO_4$  oder einem Gemenge beider mit den Sesquioxyden von Fe, Cr, Al und Ur entstehen (Compt. rend. t. 96. 1883. p. 849 u. 1142). Über ältere Arbeiten auf diesem Gebiete vergleiche man die Angaben OUVARD's (l. c. Ann. d. chim. t. 16).

<sup>1</sup> BOURGEOIS fand an den durch OUVARD dargestellten Krystallen  $91^{\circ} 22'$ . (Bei OUVARD: Recherches sur les phosphates doubles de titane, d'étain et de cuivre. Compt. rend. t. 111. 1890. p. 178.)

<sup>2</sup> Bei BOURGEOIS (Reprod. artif. d. minéraux. Paris 1884) finden sich merkwürdige ungenaue und falsche Angaben über die Untersuchungen von G. ROSE, KNOP und WUNDER. Seite 87 heisst es im Artikel „Cassitérite“: „KNOP (Ann. Chem. Pharm. t. CLVII. p. 363) a obtenu, par fusion de l'acide stannique amorphe dans le sel de phosphore, non de la cassitérite, mais deux phosphates, l'un  $2SnO_2$ ,  $PhO_5$  rhombique comme le phosphate titanique correspondant, l'autre  $SnO_2$ ,  $PhO_5$ , cubique comme le phosphate silicique de M. HAUTEFEUILLE. D'après M. WUNDER (J. für prakt. Chemie (2). t. II. p. 206), la fusion de l'acide stannique avec un mélange de sel de phosphore et de borax produit des phosphates sodico-stanniques, et de plus de l'acide stannique sous la forme de l'anatase.“

Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass das Literaturcitat für KNOP nicht zutrifft, da an der betreffenden Stelle sich dessen Abhandlung: „Aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas“ findet; es muss heissen: Ann. Chem. Pharm. t. CLIX. p. 36. — Ferner ist die von KNOP

während man in chemischen Lehrbüchern die richtigen An-

als  $2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  analysirte Verbindung nicht rhombisch, sondern krystallirt in quadratischen Anatas-ähnlichen Pyramiden (l. c. Bd. 159. p. 37. 39). Die Berichtigungen WUNDER's (l. c. Bd. 4. p. 345), wonach diese Krystalle  $\text{SnNa}_2(\text{PO}_4)_2$ , die „cubischen“ = rhomboëdrischen nicht  $\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , sondern  $\text{Sn}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  sind, werden nicht berücksichtigt. Ein der Verbindung  $2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  entsprechendes rhombisches Titanphosphat, von dem BOURGEOIS spricht, ist bis heute noch nicht dargestellt. — In dem von BOURGEOIS bei Erwähnung WUNDER's verzeichneten Literaturcitat finden sich nirgends Angaben über die Darstellung von Natronzinnphosphaten; dies geschieht erst im Journ. f. prakt. Chem. (2). Bd. 4. p. 339; hier wird aber zugleich nachgewiesen, dass  $\text{SnO}_2$  in der Anatasform auf dem angegebenen Wege nicht erhalten wird. Übrigens fehlen bei BOURGEOIS' Angaben die von WUNDER (l. c. Bd. 2. p. 207 u. Bd. 4. p. 340) und KNOP (l. c. Bd. 109. p. 49) ausgeführten Synthesen des Cassiterit mittelst Borax ganz.

Ferner findet sich bei BOURGEOIS im Artikel „Anatase“ die Angabe (p. 89): „G. ROSE (Verh. nat.-hist. Ver. preuss. Rheinl. u. Westph. 1867. p. 49) a observé qu'une perle de borax ou de sel de phosphore saturée d'oxyde de titane au chalumeau, doit l'aspect trouble qu'elle prend par refroidissement à de nombreux cristaux d'anatase de dimensions microscopiques.“ Abgesehen davon, dass die erhaltenen Krystalle nach WUNDER's Untersuchungen nicht Anatas, sondern Titanatriumphosphat sind, ist das Literaturcitat merkwürdig, weil daselbst (jedoch nicht in den „Verh.“, sondern in den Sitzungsber.) nur eine kurze Mittheilung G. v. RATH's über die ROSE'sche Arbeit, die als Original in den oben angegebenen Zeitschriften erschienen ist, sich findet. Ferner ist nirgends in den ROSE'schen Abhandlungen zu lesen, dass der Autor die für Anatas gehaltenen Krystalle auch vermittelt der Boraxperle erhalten habe; vielmehr betont er gerade: „Die Producte der Schmelzung der Titansäure mit Borax unterscheiden sich nach dem Angegebenen von der mit Phosphorsalz auf das Bestimmteste dadurch, dass man im ersteren Falle Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letzteren Falle in der Form des Anatas erhält.“ (Monatsber. l. c. p. 462.)

Von BOURGEOIS aus scheint die falsche Angabe über die Bildung des „Anatas“ (ROSE) in der Phosphorsalz- und Boraxperle in ROSENBUSCH's Mikr. Physiogr. (III. Aufl. p. 352) übergegangen zu sein, und bei DÖLTER (Allg. chem. Mineral. Leipz. 1890. p. 155) spielt endlich der Borax nur noch allein eine Rolle bei der Umkrystallisirung der  $\text{TiO}_2$  zu „Anatas“ (ROSE). Übrigens figuriren auch hier die „Verh.“, zugleich mit Druckfehler in der Seitenangabe.

Auch unter „Rutile“ findet sich bei BOURGEOIS (p. 84) die nicht corrigirte Angabe über die Bildung der Krystalle von  $3\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (KNOP). Ferner steht unter „Zircone“ (p. 88), dass nach WUNDER würfelförmliche Prismen von  $\text{ZrO}_2$  durch Schmelzung von Zirkonerde mit Phosphorsalz oder Borax erhalten werden können. Nun hat aber schon KNOP (l. c. Bd. 159.

gaben findet<sup>1</sup>. — Als es mir bei Gelegenheit mikroskopischer Untersuchungen über Umwandlungsproducte des im Syenit des Plauenschen Grundes auftretenden Titanits wünschenswerth erschien, zunächst vergleichende Beobachtungen an möglichst winzigen, zweifellosen Anatas- und Rutilindividuen anzustellen, musste dies voraussichtlich an künstlich gewonnenem Material am besten geschehen können. Unter den Methoden der künstlichen Rutildarstellung bot sich als bequemste diejenige von G. ROSE (l. c. p. 451) dar, nach welcher deutliche zweifellose Rutilbeim Übersättigen der Boraxperle mit Titansäure erhalten worden waren, undeutlichere Individuen auch bei der Anwendung von Phosphorsalz als Schmelzmittel. Nun war es mir aber sehr wahrscheinlich, dass auf ähnlichem Wege sich auch der Anatas — trotz der negativen Resultate früherer Forscher, die wie WUNDER, OUVARD die Darstellung desselben nach besagter Methode anstrebten, — müsste gewinnen lassen, zumal durch die bekannten Untersuchungen HAUTEFEUILLE'S<sup>2</sup> —

p. 48. 1871) nachgewiesen, dass die aus Phosphorsalz dargestellten Krystalle phosphorsäurehaltig sind, und man musste vermuthen, dass sie, da in ihrer äusseren Erscheinung eine vollkommene Identität mit denjenigen Verbindungen herrscht, welche  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  unter gleichen Umständen liefern, nichts anderes als Rhomboëder von  $\text{Zr}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  darstellen, eine Vermuthung, die denn auch durch die neueren Arbeiten von TROOST und OUVARD (Ann. d. chim. et d. phys. 6 sér. t. 17. p. 232. 1889) bestätigt worden ist. Genannte Forscher haben durch Schmelzung von  $\text{ZrO}_2$  resp. anderen Zr-Verbindungen mit  $\text{NaPO}_3$  oder  $\text{KPO}_3$  Rhomboëder dargestellt, deren Analyse auf die Formel  $\text{Zr}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  resp.  $\text{Zr}_2\text{K}(\text{PO}_4)_3$  führten. Dagegen kann aus Borax die Zirkonsäure krystallisirt erhalten werden, aber nicht in würfelähnlichen Prismen, sondern nach WUNDER (l. c. Bd. 2. p. 212) und KNOP (l. c. Bd. 159. p. 51) in rhombischen, brookitähnlichen Individuen, oder nach NORDENSKIÖLD (POGG. Ann. Bd. 114. p. 625) bei Ausführung des Versuches in der Hitze des Porzellanofens in tetragonalen, dem Rutil entsprechenden Krystallen.

<sup>1</sup> Letzteres z. B. bei GMELIN-KRAUT: Handb. d. Chemie. 6. Aufl. Bd. II. Abth. 2. p. 5 u. 32. 1876. und HAUSHOFER: Mikr. Reactionen. Braunsch. 1885. p. 130.

<sup>2</sup> De la reproduction de l'anatase, de la brookite et du rutil. Compt. rend. t. 59. p. 188. 1864. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133. p. 194. 1865. — Cf. Ann. d. chim. et d. phys. 4 sér. t. 4. p. 129. — Bei BOURGEOIS (Repr. art. p. 89) und darnach auch bei DÖLTER (Allg. chem. Min. p. 155) findet man die Angabe, dass HAUTEFEUILLE Anatas erhalten habe bei der Einwirkung der Dämpfe von  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiFl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$

abgesehen von den älteren Versuchen H. ROSE'S<sup>1</sup> — unter gewissen Bedingungen (Einfluss der HF) nur eine Abänderung der Temperatur nöthig ist, um bei der von ihm durchgeführten Synthese (Einwirkung von Wasserdampf auf Fluor-titan) drei Modificationen der krystallisirten Titansäure zu erhalten. Die Versuche, welche ich zu diesem Zwecke angestellt habe, führten in Bezug auf die Darstellung von Anatas mittelst Phosphorsalzes zu einem positiven, mittelst Borax zu einem negativen Resultat. Dagegen kann Rutil mit beiden Schmelzmitteln erhalten werden, schöner und von interessanterer Formgestaltung mit Hilfe von Phosphorsalz denn mit Borax. Die Versuche sollen in Folgendem zunächst skizzirt werden und darauf die Resultate der Untersuchung des gewonnenen Materials folgen.

### I. Anstellung der Versuche.

Wird in der Reductionsflamme eines Gasgebläses eine grössere Menge künstlicher oder natürlicher Titansäure in einer Phosphorsalzperle gelöst und diese dann in der Oxydationsflamme erhitzt, so scheiden sich die würfelförmigen Rhomboëder des Titanatriumphosphats aus: die vorher in der Kälte undurchsichtige schwarze Perle wird farblos durchsichtig oder, wenn die Menge der Krystalle sehr gross ist, weiss und undurchsichtig. Nur bis zu diesem Stadium scheinen die Versuche bisher ausgeführt worden zu sein. Wenn nun aber wiederum in der inneren Flamme reducirt, wobei die Rhomboëder verschwinden, und dann in der äusseren oxydirt wird, so entstehen die Krystalle entweder gar nicht wieder oder doch nur in weit geringerer Zahl, je nachdem ihre ursprüngliche Menge eine kleinere oder sehr grosse gewesen ist und man längere oder kürzere Zeit reducirt hat. In letzterem Falle kann man sie durch nochmaliges Reduciren und Oxydiren

---

auf ein Gemenge von  $TiO_2$  und  $CaFl_2$ . Dies ist nicht richtig; denn HAUTEFEUILLE erhielt hierbei nur den Rutil und Brookit, nicht aber auch den Anatas. Übrigens lese man bei BOURGEOIS' Literaturcit.: C. R. 1863. t. LVII. p. 148 an Stelle von C. R. 1864. t. LXII. p. 148. Das letztere falsche Literaturcitat ist in ROSENBUSCH'S Mikr. Phys. p. 352 übergegangen an Stelle des richtigen: C. R. 1864. t. 59. p. 188.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. Bd. 61. p. 514 ff. 1844.

ganz zum Verschwinden bringen. Wird jetzt zu der auf solche Weise erhaltenen, heiss gelblichen — wenn das verwandte natürliche Rutilpulver schwach eisenhaltig ist —, kalt farblosen Perle von neuem Titansäure gesetzt, in der Reductionsflamme gelöst und darauf die Perle in die Oxydationsflamme gebracht, so finden in der Regel noch keine Krystallausscheidungen statt. Dies geschieht erst, wenn das Verfahren ein oder mehrere Male, je nachdem das an die heisse Perle gedrückte Pulver im Vergleich zu der Grösse derselben ein grösseres oder kleineres Quantum umfasste, wiederholt worden ist. Hat man so in der Reductionsflamme den Sättigungspunkt für die Oxydationsflamme überschritten und geht mit der Perle in die weniger heissen Theile der letzteren über, dann tritt eine Trübung ein infolge der Ausscheidung von Krystallen, die man u. d. M. deutlich als steile tetragonale Doppelpyramiden erkennt. In ihrer Gestalt erinnern sie ungewein an die Grundpyramide des Anatas. Dass thatsächlich Anatas vorliegt, dafür wird weiter unten der Beweis erbracht werden. Sollte man statt der Pyramiden wiederum die Rhomboëder von  $Ti_2Na(PO_4)_3$  erhalten, was nur dann geschieht, wenn die Menge der bisher zugesetzten Titansäure relativ gering und das Lösen und Oxydiren sehr schnell ausgeführt worden ist, mit anderen Worten, wenn noch überschüssiges Natriummetaphosphat in der Perle enthalten ist, so braucht man das Verfahren des Zusatzes von Titansäure, der Reduction und Oxydation nur noch ein resp. einige Mal zu wiederholen, und es werden dann sicherlich die Anatastrystalle zur Beobachtung kommen.

Man kann auch, nachdem die zuerst gebildeten Rhomboëder auf die angegebene Weise wieder zum Verschwinden gebracht worden sind, nunmehr in den heisseren Stellen der Oxydationsflamme so lange künstliche oder natürliche Titansäure zusetzen, bis ein Theil ungelöst bleibt, dann durch Reduction diesen Überschuss zur Lösung und darauf durch Oxydation wiederum zur Ausscheidung in krystallisirter Form bringen. Es hat diese Methode manche Vortheile. Erstens kann man das Stadium der Sättigung der Perle in der Oxydationsflamme gut beobachten und demzufolge es erzielen, dass das Phosphorsalz nicht allzustark übersättigt wird, was

wünschenswerth erscheint, weil im gegentheiligen Falle durch die Bildung zu zahlreicher Anatase das Glas ganz undurchsichtig wird<sup>1</sup>. Zweitens umgeht man bei dieser Methode das öftere lästige Brechen des Platindrahtes, welches nach dem Glühen in der Reductionsflamme, insbesondere beim Plattdrücken der Perle mit der Zange häufig stattfindet, weil sich Phosphorplatin bildet. Mancher könnte bei anfänglichen Versuchen einen Nachtheil dieser Methode darin erblicken, dass die Auflösung von Titansäure in der Oxydationsflamme nicht so schnell vor sich geht wie in der Reductionsflamme, wodurch er gezwungen wird, längere Zeit zu glühen, und wobei es ihm zuweilen passiren kann, dass in jenem Versuchsstadium, bei welchem es gilt, den Anatas zu erhalten, die Perle unter Bildung zahlreicher farbloser, säulenförmiger, anscheinend hexagonaler ( $\infty P \cdot P$ ) Krystalle<sup>2</sup> völlig krystallinisch erstarrt, so dass nach dem Erkalten die mikroskopische Untersuchung der Perle sehr beeinträchtigt oder unmöglich gemacht wird. Diesem Übelstande kann jedoch abgeholfen werden, wenn man zu der krystallinisch erstarrten Perle eine Spur glasige Phosphorsäure ( $HPO_3$ )<sup>3</sup> oder noch besser ein wenig entwässerte Soda setzt, worauf man wiederum ein homogenes durchsichtiges Glas erhält, das die Untersuchung der Anatase

<sup>1</sup> Sollte letzteres dennoch eingetreten sein, so kann man dem übrigens abhelfen, indem man eine ganz kleine Menge Phosphorsalz zusetzt, reducirt und wieder oxydirt. Bei erhöhtem Zusatz desselben würden sich wiederum die Rhomboëder bilden.

<sup>2</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, aber auch durchaus nicht sicher, mir selbst unwahrscheinlich, dass diese Krystalle identisch sind mit denjenigen, welche schon WUNDER beim Eintragen eines Natronsalzes mit flüchtiger Säure in Phosphorsalz oder beim starken, mehrere Minuten fortgesetzten Erhitzen der Phosphorsalzperle für sich allein erhielt (Über die Bildung von Krystallen in der Borax- und Phosphorsalzperle. Journ. f. prakt. Chem. N. F. I. 460 u. 461. 1870), und die neuerdings HIRSCHWALD (ebenda, Bd. 41. p. 361. 1890) wieder untersuchte und unter dem Namen „Pyrophosphatkrystalle“ beschrieb. Eine Analyse existirt nicht. Bei ihren Versuchen haben genannte Autoren stumpfe hexagonale Pyramiden mit untergeordnetem Prisma erhalten. Mit der Lösung der Perle in Salzsäure gehen die von mir beobachteten Krystalle auch in Lösung. Ich habe sie nicht näher untersucht.

<sup>3</sup> Hat man zuviel  $HPO_3$  zugesetzt, so erhält man entweder neben dem Anatas bereits wieder die  $Ti_2Na(PO_4)_3$ -Rhomboëder oder schliesslich diese allein.

u. d. M. gestattet. Übrigens gewinnt man aber nach einigen Versuchen bald die nöthige Routine, um die Titansäure, auch wenn es Rutilpulver ist, schnell in den heissesten Stellen der Oxydationsflamme zu lösen — ein wenig beigemengtes reducirendes Gas, welches die Perle schwach violett färbt, schadet nichts — und später den Anatas zu erhalten, ohne dass die besagten störenden Krystalle auftreten.

Will man möglichst schnell die Rhomboëder darstellen, dann empfiehlt es sich, zunächst etwas Titansäure in den heissesten Stellen der Oxydationsflamme (in der Spitze bleibt z. B. Rutil, weil die Temperatur nicht hoch genug, unangegriffen) zu lösen und darauf den weiteren Zusatz in den mittleren Theilen derselben Flamme fortzusetzen; hier ist das Hinzutreffen von reducirendem Gas schon ausgeschlossen; das bereits titanhaltige Glas besitzt die Eigenschaft, Titansäure auch bei dieser niedrigeren Temperatur leicht zu lösen. Verwendet man hierbei Rutilpulver und unterbricht kurz nach dem Eintragen desselben den Versuch, so kann man u. d. M. beobachten, wie um jedes Rutilkorn pseudomorphosenartig sich eine mehr oder minder dicke Hülle von aggregirten Rhomboëdern legt. Bei Fortführung des Experimentes wird schliesslich der ganze Rutil aufgezehrt. Dabei lösen sich anfangs die Rhomboëder wieder auf, weil durch die Strömungen des Schmelzflusses Glas zu ihnen geführt wird, welches noch titanarm ist. Hat der Zusatz von Titansäure einen gewissen Betrag erreicht, dann bleiben die Rhomboëder beständig; bei weiterem Eintragen werden sie immer zahlreicher: die erkaltete Perle ist weiss undurchsichtig. Von einer gewissen Grenze an — nachdem das Maximum der Rhomboëderbildung erreicht ist — werden sie aber bei fortgesetztem Zusatz von Rutilpulver, das sich löst, wieder weniger, schliesslich verschwinden sie ganz: man hat ein homogenes durchsichtiges Glas vor sich, aus welchem, wenn noch ein wenig Rutilpulver zugefügt, reducirt und oxydirt wird, die Titansäure in krySTALLIRTER Form sich ausscheidet.

Will man bei den Versuchen nicht zunächst die  $Ti_2 Na(PO_4)_3$ -Rhomboëder erhalten, sondern direct die Anataspyramiden, dann kann man von vornherein in der Perle eine grössere Menge von Titansäure entweder in der Reductionsflamme oder

besser in den heissesten Stellen der Oxydationsflamme lösen, ohne dazwischen zu den minder heissen Stellen der letzteren überzugehen. Nach einigen Versuchen gewinnt man bald die Erfahrung, welche beurtheilen lässt, wie viel man ungefähr Titansäure für die Sättigung braucht. Glaubt man derselben nahe zu sein, dann setzt man — sofern sich beim Erhitzen in der Spitzenflamme nicht schon Anatas bilden sollte — das weitere Eintragen der Titansäure in den heissesten Theilen der Oxydationsflamme fort, bis ein nur geringer Überschuss ungelöst bleibt; diesen löst man dann vollends in der Reductionsflamme und oxydirt darauf wieder, wie oben angegeben.

Bei der Darstellung der Anatakrystalle darf die Temperatur nicht über Rothgluth des Platindrahtes hinaus gehen; man erhitzt am besten, wie erwähnt, in der äussersten Spitze der Oxydationsflamme. Ferner ist es vortheilhaft, nur so lange zu glühen, bis sämmtliches in der Reductionsperle gelöste Titanoxydul sich zu Titanoxyd unter Anatasbildung oxydirt hat. Sind beide Bedingungen eingehalten, so entsteht Anatas allein. Ist aber die Temperatur ein wenig zu hoch gewesen, so findet man ausser diesem auch Krystalle von Rutil; bei steigender Temperatur nehmen letztere an Menge zu. Sehr schnell, innerhalb einiger Secunden, geht die völlige Vernichtung des Anatas unter Ausscheidung von Rutilkrystallen vor sich, wenn man mit der Perle von der Spitze der Oxydationsflamme tiefer in dieselbe, also in weit höhere Temperatursphären hineinwandert. Man gewahrt nach dieser Procedur u. d. M. keine Spur von Anatasindividuen mehr. Gleichzeitig wird die Perle auch relativ durchsichtiger als vorher, weil sie in den heisseren Theilen der Oxydationsflamme mehr Titansäure in Lösung zu erhalten vermag als in den weniger heissen an der Spitze, und weil ferner auch die Rutilkrystalle meist grössere Dimensionen erreichen als die Anataspyramiden und daher nicht so massenhaft eingebettet liegen wie diese.

Die Umkehr dieses Vorganges, des Ersatzes der einen durch die andere Species der krystallisirten Titansäure gelingt, wie vorauszusehen, auf diesem Wege nicht. Geht man zur Spitze der Oxydationsflamme zurück, so gewahrt man wohl, dass die Perle wieder trüber wird, und man erkennt

u. d. M. ausser noch vorhandenem Rutil wieder zahlreiche kleine Anataspyramiden, ersteren oft an Menge weit überrtreffend. Die Ursache für die Bildung dieses Anatases liegt jedoch lediglich darin, dass diejenige Menge von Titansäure, welche in den weniger heissen Theilen der Flamme nicht gelöst bleiben kann, sich in der Form genannten Mineralen wieder ausscheidet. An den ursprünglich gebildeten Rutilkrystallen ändert sich während dieser Procedur nichts. Wenn man jedoch diese Rutil- und Anatas-haltige Perle wieder reducirt und dann oxydirt, so gelingt es unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln von neuem, den Anatas allein zu gewinnen und diesen seinerseits wieder unter Rutilbildung zur Resorption zu bringen. Ob in jedem gegebenen Falle die Perle den Rutil, Anatas oder die Rhomboëder enthält, kann man nach einiger Übung schon mit scharfer Lupe erkennen.

Ich habe bei diesen Versuchen nie irgendwelche Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten würden, dass der Anatas sich direct in Rutil umlagert, also eine Paramorphose entsteht. Der Anatas wird vielmehr, wenn die Temperatur zu hoch steigt, gelöst, während dafür Rutil auskrystallisirt. Dass dabei nicht alle vom Anatas herstammende Titansäure wieder zur Ausscheidung kommt, ist eben erwähnt worden.

Es ist aus den letzteren Versuchen ersichtlich, dass die Rutil- resp. Anatasbildung ganz von der angewandten Temperatur abhängt. In dieser Beziehung werden demnach die von HAUTEFEUILLE gewonnenen Resultate auch auf diesem Wege bestätigt. Es erübrigt nur noch, den Brookit, dessen Bildungstemperatur in der Mitte zwischen Anatas und Rutil gelegen ist, mittelst des Phosphorsalzes darzustellen. Es wird dies voraussichtlich weniger leicht im Kleinen mit der Phosphorsalzperle zu bewerkstelligen sein, als vielmehr bei der Anstellung von Versuchen in grösserem Maassstabe im Platintiegel, wobei dieselben eine gewisse Abänderung zu erfahren haben; hierüber finden sich weiter unten Fingerzeige.

Fragen wir nach der Ursache, warum bei den obigen Versuchen zunächst die Rhomboëder des Titanatriumphosphats und erst im weiteren Verlaufe der Anatas bzw. Rutil sich bilden, so ist dieselbe leicht zu erkennen. Wird nämlich das

beim Erhitzen des Phosphorsalzes entstehende hexametaphosphorsaure Natron einige Zeit im Glühen erhalten, dann verflüchtigt sich relativ mehr Phosphorsäure als Natron, so dass man in dem Glase einen beträchtlichen Gehalt an pyro- und einen geringeren an orthophosphorsaurem Natron mittelst der bekannten analytischen Methoden nachweisen kann. Diese Thatsache lässt sofort vermuthen, dass der relative Gehalt der Perle an  $P_2O_5$  eine ursächliche Bedeutung für die Entstehung der verschiedenen krystallisirten Verbindungen besitzt: Ist der Gehalt an  $P_2O_5$  gross (Maximum im unveränderten  $(NaPO_3)_6$  69,59%), so entstehen die Rhomboëder von  $Ti_2Na(PO_4)_3$  (mit 52,70%  $P_2O_5$ ); ist er bis zu einem gewissen Betrage (jedenfalls unter 52,70%) gesunken, dann geht das Natriumphosphat mit der  $TiO_2$  nicht mehr die Verbindung ein, und es krystallisirt die reine Titansäure aus.

Diese Muthmaassung kann ohne weiteres durch den Versuch bestätigt werden. Erhöht man nämlich in der die Rutil- oder Anatastrystalle oder beide gemischt enthaltenden Perle den  $P_2O_5$ -Gehalt durch Hinzufügung von etwas glasiger Phosphorsäure, dann verschwinden Rutil und Anatas: es entstehen sofort wieder die Rhomboëder von  $Ti_2Na(PO_4)_3$ , und zwar bei genügendem Zusatz von  $HPO_3$  so massenhaft, dass die erkaltete Perle weiss undurchsichtig wird, und man erst durch Isolirung der Krystalle aus einem Theil der Perle sich von der Natur jener überzeugen kann<sup>1</sup>. Erhitzt man nun längere Zeit, reducirt und oxydirt, so wird die Zahl der ausgeschiedenen Rhomboëder immer geringer, bei wiederholtem

<sup>1</sup> Setzt man zu der Rutil-Anatas-haltigen Perle nur eine Spur  $HPO_3$ , so bilden sich zunächst farblose, säulenförmige Krystalle mit gerader Auslöschung. Bei weiterem Zusatz von  $HPO_3$  verschwinden sie, und an ihre Stelle treten bei nochmaligem Eintragen einer ganz geringen Menge  $HPO_3$  die Rhomboëder auf. Rückwärts kann diese Bildungsreihe wieder durchlaufen werden, wenn man etappenmässig kleine Mengen von  $Na_2CO_3$  vorsichtig zusetzt. Aus diesem Ergebniss lässt sich der Schluss ziehen, dass die säulenförmigen Krystalle phosphorsäureärmer sind als die Rhomboëder. Nicht ausgeschlossen ist es, dass sie identisch sind mit den von OUVREARD (Compt. rend. t. 111. p. 177) dargestellten und analysirten Krystallen von  $4P_2O_5 \cdot 3TiO_2 \cdot 6Na_2O$  gleich  $Ti_3Na_{12}(PO_4)_8$  (mit 48,11%  $P_2O_5$ ), welche als gestreifte, gewöhnlich verzwilligte Prismen mit gerader Auslöschung angegeben werden.

Verfahren gleich Null, und wird nun, wie früher, Titansäure von neuem zugesetzt, in der Reductionsflamme gelöst und die Perle darauf in die Oxydationsflamme gebracht, so können wieder die Anatas- und Rutilkrystalle erhalten werden.

Zum Beweis dessen, dass die Anwesenheit einer gewissen, aber nicht überwiegenden Menge von Pyrophosphat in der Phosphorsalzperle nöthig ist, um die Bildung der Rhomboëder zu verhindern, oder, mit anderen Worten, dass der relative  $P_2O_5$ -Gehalt in der Phosphorsalzperle gesunken sein muss<sup>1</sup>, bevor Anatas oder Rutil entstehen können, lassen sich auch folgende Versuche anstellen.

Erhitzt man vor dem Zusatz von Titansäure die Perle des metaphosphorsauren Natrons für sich allein mehrere Minuten in den heissesten Stellen der Gebläseflamme, dann erstarrt sie beim Erkalten krystallinisch. Anfangs ist die Oberfläche mit zierlichen stumpf-hexagonalen Pyramiden facettirt, bei weiterem Erhitzen verlieren die Polkanten derselben an Schärfe, verschwinden dann ganz, schliesslich wird auch die hexagonale Umgrenzung undeutlicher, die Oberfläche der Perle erhält ein warzenförmiges Aussehen, wobei diese Erhabenheiten mehr oder minder deutlich eine radialstrahlige Faserung erkennen lassen. Bei weiterem Glühen verschwindet auch das warzenförmige Gepräge, die erkaltete Perle ist homogen, structurlos, trüb, emailartig, bis bei einem weiteren Stadium der Erhitzung eine sphärolithische Structur wahrnehmbar wird und das Glas leicht Sprünge erhält. Trägt man nun in die durch vorheriges Glühen krystallinisch gewordene, pyro- und orthophosphathaltige Perle Titansäure in der Oxydationsflamme ein, dann erhält man niemals zunächst die Rhomboëder von  $Ti_2Na(PO_4)_3$ , sondern nach der Sättigung, Reduction des Überschusses und Oxydation sogleich den Rutil und untergeordnet Anatas. Hat die vorhergehende Erhitzung des Glases ungefähr bis zum Stadium der Facettirung (Pyramidenbildung) stattgefunden, dann erstarrt die mit Titansäure versetzte Perle wiederum glasig; sie ist klar und durchsichtig nach der Behandlung in der Oxydationsflamme, wenn nicht durch zu lange Erhitzung während der Operation sich zu viel

<sup>1</sup>  $NaPO_3$  enthält 69,59  $P_2O_5$ ,  $Na_4P_2O_7$  dagegen 53,36  $P_2O_5$  und  $Na_3PO_4$  nur 43,27  $P_2O_5$ .

$P_2O_5$  verflüchtigt und zu viel Pyrophosphat gebildet hat. Ist aber durch das vorherige Glühen jenes Stadium weit überschritten worden, dann erstarrt auch die Perle nach der Sättigung mit Titansäure büschelförmig-strahlig; sie ist undurchsichtig und muss behufs Studiums der gebildeten Krystalle gelöst werden.

Geht man direct vom pyrophosphorsauren Natron aus und stellt mit diesem analoge Versuche an, so findet man zunächst, dass in der Oxydationsflamme es Titansäure in grösserer Menge und schneller auflöst, als das Natriummetaphosphat. Hierin liegt denn auch z. Th. die Ursache, dass bei den eingangs skizzirten Versuchen mit dem Phosphorsalz man nach der erfolgten Bildung der Rhomboëder und ihrer Wiederauflösung noch mehr Titansäure zusetzen muss, um den Anatas oder Rutil zu erhalten, denn das dem Schmelzfluss sich bei längerem Glühen beimengende Natriumpyrophosphat erhöht die Lösungsfähigkeit für Titansäure<sup>1</sup>. Wird das  $Na_4P_2O_7$  in den heissesten Theilen der Gebläseflamme über der Spitze des inneren blauen Kegels mit  $TiO_2$  gesättigt und nun die Perle in die minder heisse Spitze der Oxydationsflamme gebracht, dann beginnt sofort eine Ausscheidung so zahlreicher Krystalle, dass der ganze Schmelzfluss wie krystallinisch erstarrt aussieht. An der Oberfläche der erkalteten Perle gewahrt man u. d. M. zahllose, nach allen Richtungen durcheinander gestreute, dünnsäulenförmige, schwach gelbliche, stark glänzende Krystalle, die z. Th. mit ihren Spitzen frei hervorragen und dann einen rechteckigen Querschnitt erkennen lassen. Nach ihrer Isolirung haben sie sich sämmtlich als Rutilnadeln erwiesen. Man findet keine Spur der  $Ti_2Na(PO_4)_3$ -Rhomboëder. Aber auch Anatas wird bei diesen Versuchen nicht erhalten, da, um das Pyrophosphat im Schmelzfluss zu erhalten, schon eine höhere Temperatur erforderlich ist als jene, bei welcher der Anatas sich würde bilden können.

Nachdem durch diese Versuche festgestellt worden war, dass, bevor es zur Bildung von Anatas bezw. Rutil kommen kann, erst der  $P_2O_5$ -Gehalt der Perle relativ erniedrigt werden muss, lag es nahe, diese Herabsetzung

<sup>1</sup> Zum anderen Theile ist jener Zusatz natürlich zur weiteren relativen Erniedrigung des  $P_2O_5$ -Gehaltes der Perle erforderlich.

auch auf einem anderen Wege als dem des längeren Glühens zu bewirken. Dies führte zu folgenden Versuchen.

Giebt man zu dem Phosphorsalz etwas entwässerte Soda, so wird, wenn der Zusatz nicht übermässig und man in der Flammenspitze erhitzt, eine Schmelze erhalten, welche ebenso wie das reine  $(\text{NaPO}_3)_6$  glasig erstarrt, aber selbstverständlich einen geringeren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt als dieses besitzt<sup>1</sup>. Trägt man nun in diesen glasigen Schmelzfluss  $\text{TiO}_2$  in der Reductionsflamme ein und oxydirt darauf, so findet sofort eine massenhafte Bildung von Anatas bzw. Rutil statt, ohne dass zunächst die Rhomboëder von  $\text{Ti}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  entstehen, sofern nur der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz ein genügender war. Wird das Eintragen der  $\text{TiO}_2$  in den heisseren Theilen der Oxydationsflamme vorgenommen und darauf in der Spitze derselben Flamme erhitzt, dann erhält man in weniger grosser Menge die Anataskrystalle.

Ogleich durch das Hinzufügen von Soda zum Natriummetaphosphat der Perle doch nur der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt derselben relativ erhöht resp. der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt erniedrigt wird (die  $\text{CO}_2$  wird ausgetrieben), so hat dieser Zusatz doch die eigenthümliche Wirkung, dass er die Disposition zur Anatasbildung erhöht. Es gelingt mit solchem Schmelzfluss nicht so leicht, den Ersatz des Anatases durch Rutil herbeizuführen, so dass man noch Anataskrystalle wahrnehmen kann, wenn auch die Perle kurze Zeit bei solchen Temperaturen erhitzt worden ist, bei welchen, unter Anwendung des Phosphorsalzes allein, nur Rutil würde erhalten worden sein. Der Zusatz von Soda zum Phosphorsalzglase übt aber auch noch einen anderen Einfluss aus, der aus folgendem Versuche ersichtlich wird und leicht seine Erklärung findet. Stellt man eine nur wenige Anataskrystalle enthaltende Phosphorsalzperle dar und setzt zu dieser eine geringe Menge von Soda, so findet sofort eine sehr reichliche Ausscheidung von Anatas statt. Durch die Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{O}$ - und damit verbundene Erniedrigung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehaltes wird eben bewirkt, dass ein Theil der vorher als Titanphosphat in Lösung gehaltenen Titansäure auskrySTALLISIREN muss. Nach diesen Ergebnissen ist es natürlich

<sup>1</sup> War der Sodazuschuss zu gross, dann erstarrt das Glas entweder schon beim Beginn des Versuches oder nach einigem Glühen krystallinisch.

leicht verständlich, dass man auch die  $\text{Ti}_2\text{Na}(\text{P O}_4)_3$ -Rhomboëder durch Zusatz von Soda zur Perle zum Verschwinden und an ihrer Stelle die  $\text{Ti O}_2$  zur Krystallisation bringen kann<sup>1</sup>. Hierbei gilt nur als Voraussetzung, dass der absolute  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Perle nicht beträchtlich 52,70 % (=  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Rhomboëder) übersteigt, dass mit anderen Worten nicht zu viel überschüssiges Natriummetaphosphat in der Perle vorhanden, resp. man sich ungefähr im Maximum der Rhomboëderbildung befindet. Wäre letzteres nicht der Fall, so würde natürlich beim Zusatz von Soda die Quantität der ausgeschiedenen Rhomboëder sich zunächst vermehren.

Bevor wir diese Versuchsreihe mit dem Natriummetaphosphat verlassen, möge noch eine Erscheinung kurz berührt werden, die nicht ohne Interesse ist. Schon oben wurde erwähnt, dass die dargestellten Rhomboëder nicht wieder erhalten werden, wenn in der Reductionsflamme erhitzt und darauf oxydirt wird. Man könnte als Ursache hierfür vermuthen, dass während der Reductionszeit der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Perle so weit sinkt, dass eine Bildung der Rhomboëder ausgeschlossen sein muss. Dies kann wohl in manchen Fällen nebenbei zutreffen, nämlich dann, wenn das Maximum der Rhomboëderbildung vorher erreicht worden war (vergl. S. 87), also keine überschüssige Phosphorsäure mehr zur Verfügung steht, und dann reducirt wird. Dass jedoch obige Vermuthung nicht die alleinige und Haupt-Ursache sein kann, geht daraus hervor, dass man den Versuch mit demselben Effect, und zwar noch leichter, auszuführen vermag, wenn man nur wenige Rhomboëder darstellt (wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Phosphorsalz erscheinen sie ja schon bei geringfügigem Eintragen von  $\text{Ti O}_2$ ) und dann reducirt und oxydirt. In einem solchen Falle ist der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Perle fraglos noch höher als 52,70 %: man würde bei weiterem Eintragen von  $\text{Ti O}_2$  noch

<sup>1</sup> Setzt man zu der die Rhomboëder enthaltenden Perle noch Phosphorsalz hinzu, so nimmt, da der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt relativ erhöht wird, die Menge der ausgeschiedenen Rhomboëder zunächst zu; erst bei sehr beträchtlichem, die ursprüngliche Perle an Masse überschreitendem weiterem Zusatz von Phosphorsalz findet allmähliche Kanten- und Eckenrundung, schliesslich gänzliche Resorption statt. Die Rhomboëder sind demnach in geschmolzenem Phosphorsalz schwer löslich.

mehr Rhomboëder erhalten; bei der kurzen Erhitzung in der Reductionsflamme, welche bei kleineren Perlen ca. 2 Secunden nicht zu überschreiten braucht, kann der  $P_2O_5$ -Gehalt aber unmöglich gleich so stark sinken, dass aus diesem Grunde eine Neubildung der Rhomboëder während der darauffolgenden Oxydation ausgeschlossen wäre. Dass dies letztere nicht der Fall sein kann, wird unwiderleglich auch durch die That- sache bewiesen, dass man eine Ausscheidung der Rhomboëder in der Oxydationsflamme von neuem erzwingen kann, wenn man ein Salz, natürlich excl. Phosphate, in geringer Menge zusetzt, z. B.  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KHCO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ , auch oxydische Verbindungen wie  $BaO_2$ <sup>1</sup>. Obgleich durch einen solchen Zusatz der procentarische  $P_2O_5$ -Gehalt der Perle erniedrigt wird, scheiden sich die Rhomboëder doch wieder aus, ein Beweis, dass in der Perle ein für ihre Bildung noch genügender  $P_2O_5$ -Gehalt vorhanden gewesen ist.

Es weisen diese Erscheinungen darauf hin, dass während des Reductionsprocesses sich in der Schmelze Verbindungen gebildet haben müssen, welche verhindern, dass die  $Ti_2Na(PO_4)_3$ -Rhomböeder in der Oxydationsflamme ohne weiteres wieder entstehen können, Verbindungen, welche also selbst in der Oxydationsflamme nicht zersetzt werden, die jedoch bei dem mit chemischen Reactionen verbundenen Eintragen einer Substanz eine Zerlegung erfahren. Es müssen Verbindungen sein, die das Titan gebunden enthalten, welches dann erst bei

---

<sup>1</sup> Bei dem Zusatz von  $KNO_3$  darf nur eine Spur genommen werden, da andernfalls sich seine lösende Kraft in Bezug auf die Rhomboëder derart geltend macht, dass nur sehr wenige oder gar keine Ausscheidungen stattfinden. Bei Beachtung dieser Vorsicht kann jedoch der Versuch der Reduction, Oxydation und des Zusatzes mit derselben Perle mehrmals wiederholt werden; nur wird sich die Quantität der jedesmal wieder ausgeschiedenen Rhomboëder immer mehr verringern, bis schliesslich durch das mehrfach erfolgte Hinzufügen von Salpeter das Schmelzmittel sich derart vermehrt hat, dass das gesammte Titanatriumphosphat in Lösung gehalten wird. Ähnliches gilt natürlich auch für die übrigen Substanzen, nur dass ihre lösende Wirkung nicht in so hohem Maasse sich ausspricht. — Es möge noch hinzugefügt werden, dass während des Auflösungsprocesses der erwähnten Salze in dem Schmelzfluss sich zunächst krystallisirte Verbindungen, meist säulenförmiger Gestaltung ausscheiden (Doppelphosphate?), die bei kurz wähernder Erhitzung wieder völlig zur Resorption kommen, während die entstehenden Rhomboëder bleibend sind.

dem Eintragen obiger Salze oder Superoxyde wieder frei wird und sich mit  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu den Rhomboëdern vereinigen kann<sup>1</sup>. Etwas Sicheres über die Natur dieser Verbindungen auszusprechen, ist vorläufig nicht möglich. Es liegt aber bei der ungemeinen Energie des Ti zum N, welche bewirkt, dass beide sich in hoher Temperatur unmittelbar mit einander verbinden, nahe, an Kohlenstickstofftitan zu denken. Ob diese Vermuthung richtig ist, müssten erst speciell zu diesem Zwecke auszuführende Untersuchungen beweisen. In dem Verhalten des Kohlenstickstofftitans zum Phosphorsalz — es löst sich in letzterem ziemlich leicht<sup>2</sup> — liegt kein Widerspruch zu dieser Annahme.

Versuche, den Anatas mittelst Borax künstlich darzustellen, geben negative Resultate. Es wird nur Rutil erhalten. Die mit Titansäure gesättigte Perle kommt in der Spitze der Oxydationsflamme, bei deren Temperatur der Anatas sich würde bilden können, bereits zur krystallinischen Erstarrung, und nur in den heisseren Theilen der Flamme erhält man einen Schmelzfluss, in dem dann auch nur der Rutil sich zu bilden vermag. Führt man die Versuche mit einer Mischung von Phosphorsalz und Borax aus, so macht sich der Einfluss des letzteren in der Begünstigung der Rutilbildung bemerklich, so dass z. B. eine aus ungefähr gleichen Mengen von Phosphorsalz und Borax bestehende und mit Titansäure übersättigte Perle auch in den kälteren Theilen der Oxydationsflamme nur sehr untergeordnet Anatas neben dem vorherrschenden Rutil liefert.

<sup>1</sup> Dass solche Verbindungen entstehen, wird auch durch folgende Abänderung des Versuches sehr wahrscheinlich gemacht. Man stelle sich eine Perle dar, welche die Rhomboëder so massenhaft enthält, dass sie erkaltet undurchsichtig wird, in welcher aber trotzdem das Maximum der Rhomboëderbildung noch nicht erreicht ist. Wird nun diese Perle nur einige sec. reducirt und darauf oxydirt, so kann hierdurch die Auskrystallisirung wohl weniger Rhomboëder wieder hervorgerufen werden; es hat sich eben während der Reductionszeit nicht genug von jenen hypothetischen Verbindungen bilden können, um das gesammte Titan zu binden. Letzteres geschieht aber, wenn man nochmals wenige sec. reducirt. Bei der darauffolgenden Oxydation findet dann nichts von einer Ausscheidung mehr statt. Wird nun jetzt auch nur eine Spur KCl oder dergl. zugesetzt, so werden die Rhomboëder sofort wiederum erhalten.

<sup>2</sup> PLATTNER: Probirkunst mit dem Löthrohr. 5. Aufl. 1878. p. 414.

Man hätte erwarten sollen, bei den oben angegebenen Versuchen auch den Brookit künstlich zu erhalten, da dessen Bildungstemperatur zwischen der des Anatases und Rutilen liegt. Wohl beobachtete ich häufig die Entstehung tafelförmiger gelber Krystalle, die in ihrem Formenhabitus sehr an den Brookit erinnerten; sie haben sich jedoch bei näherer Untersuchung stets als Rutil herausgestellt. Die Ursache für dies in Bezug auf Brookitbildung negative Resultat liegt vielleicht darin, dass die Temperaturübergänge bei der Wanderung von der Spitze zu den tieferen, heissesten Theilen der Oxydationsflamme zu schroffe sind, dass es vor allem schwer fällt, die Perle in einer gleichmässig mittleren Temperatur zu bewahren, während die Extreme leichter eingehalten werden können. Sofern nicht überhaupt die Methode als ungeeignet würde anzusehen sein, dürfte man mit grösserer Wahrscheinlichkeit auf Erfolg den Brookit vielleicht darstellen können, wenn die Versuche im Grossen im Platintiegel ausgeführt werden und dieser in einem FORQUIGNON'schen Ofen mit genauerer Temperaturregulirung erhitzt wird. Man wird zu diesem Behufe vorher durch die Analyse ermitteln müssen, wieviel Pyrophosphat in der Perle, welche den Anatas resp. Rutil liefert, vorhanden ist und darnach eine Mischung von Natriummeta- und -pyrophosphat darstellen, welche ein wenig mehr  $P_2O_5$  enthält, als dem gefundenen procentarischen Verhältniss entspricht, da während des Versuches sich etwas  $P_2O_5$  mehr verflüchtigen wird als  $Na_2O$ . Löst man dann in der Schmelze Titansäure bis zur Sättigung auf und setzt nun ein wenig Soda zu, so wird sich je nach der Temperatur Anatas bezw. Rutil in grösserer Menge bilden und, was nicht ausgeschlossen ist, vielleicht auch der Brookit.

Kommt es nur darauf an, überhaupt Krystallisationen der Titansäure, gleichviel welcher Art, in grösseren Individuen zu erhalten, so wird man sich mit Vorthail auch derjenigen Methode bedienen können, welche KNOP<sup>1</sup> bei der Darstellung von Zinn-, Zirkon- und Niobsäure aus Boraxschmelze angewandt hat. Hiernach müsste man den geeigneten Tiegel vor einem kräftigen Gasebläse so lange bei gleichmässiger

<sup>1</sup> l. c. Bd. 159. p. 38. 1871.

Temperatur erhalten, bis die titanhaltige Phosphorsalzschnmelze in kreisende Strömungen geräth und auf der weniger heissen Seite Krystallisationen ansetzt, welche durch fortwährend neue Zufuhr gesättigter und sich abkühlender Lösung wachsen werden. Den Gang der Krystallisation kann man hierbei verfolgen, indem man mit einem Platinöhr eine sich als Haut ausspannende Partie der Schmelze heraushebt und auf die Krystallisationen hin u. d. M. untersucht.

Während das die Rhomboëder von  $Ti_2Na(PO_4)_3$  enthaltende Glas sich in heisser HCl leicht löst, ist dies mit dem titanreicheren Glase, welches die Anatas- und Rutilkrystalle enthält, nicht mehr der Fall. Es wird dies von kochender HCl nur sehr schwer angegriffen, kann aber leicht durch  $HFl + HCl$  auf dem Wasserbade in Lösung gebracht werden<sup>1</sup>.

## II. Untersuchung des dargestellten Materiales.

Behufs besseren Studiums wurden die mit HCl isolirten Krystalle des Titannatriumphosphats sowie die mit  $HFl + HCl$  isolirten Anatas- und Rutilindividuen in Canadabalsampräparate eingetragen. Über die an dem Material angestellten Beobachtungen mögen einige Angaben folgen.

### 1. Titannatriumphosphat: $Ti_2Na(PO_4)_3$ .

Die farblosen bis schwach gelblichen, würfelähnlichen Rhomboëder des Titannatriumphosphats sind sowohl modellgleich ausgebildet, als auch zu tafel- und säulenförmigen Gestalten verzerrt. Nie habe ich andere Krystallformen als das Grundrhomboëder beobachtet. Parallele und knäuelartige Verwachsungen sind nicht selten, desgleichen Durchkreuzungszwillinge, anscheinend nach R (10 $\bar{1}$ 1); sie erinnern in ihrer Gestaltung sehr an die regulären nach O (111) verzwilligten Pyrit- oder Fluorithexaëder. Zonale Structur, ausgesprochen durch verschiedene Farbennüancen von Kern und Hülle oder von mehreren Schichten können hervorgerufen werden durch

<sup>1</sup> Die Angabe im Handb. d. anorg. Chemie von GMELIN-KRAUT (6. Aufl. Bd. II. Abth. 1. p. 172), dass das hexametaphosphorsaure Natron sich nach GRAHAM (POGG. Ann. Bd. 32. p. 66 — nicht p. 56, wie KR. citirt) sehr leicht im Weingeist löse, beruht auf Irrthum, da das Salz, wie auch GRAHAM ganz richtig angiebt, in Alkohol unlöslich ist.

abwechselndes Eintragen von künstlicher Titansäure und schwach eisenhaltigem Rutil in die Perle. Spaltbarkeit vollkommen und parallel R; Brechungsexponent hoch, Doppelbrechung stark. Die Krystalle sind unlöslich in heisser HCl; von heisser concentrirter  $H_2SO_4$  werden sie nur sehr schwer angegriffen, man erhält hierbei schöne Ätzfiguren. Von HF1 werden sie gelöst.

## 2. Rutil.

Der Rutil verdient in mannigfacher Beziehung ein erhöhtes Interesse. Er wird in den verschiedenartigsten Ausbildungsweisen erhalten; man erblickt sowohl lange, haarförmige Krystalle (Fig. 8) — bei mikrolithenhaften Dimensionen gleichen sie ungemein den Rutilnadeln der Thonschiefer — als auch dünntafelförmige (Fig. 2, 9, 10, 11 etc.) und grössere gedrungen-compacte Individuen (Fig. 1, 5, 6 etc.). Diese drei Habitusarten stellen nur Extreme dar, welche durch alle möglichen Übergänge verbunden sind. Es können Krystalle der mannigfachsten Formengestaltungen bei ein und demselben Versuche erhalten werden, wenn das Phosphorsalz als Schmelzmittel diene; dagegen erscheint der Rutil ganz vorwiegend in spiessigen, säulenförmigen Individuen, wenn Natriumpyrophosphat oder Borax zur Anwendung gelangte. Mit letzterem erhält man leicht Krystalle bis 1 mm Länge; mit Phosphorsalz habe ich compacte Individuen bis 0,4 mm Länge gewonnen.

In Bezug auf die Farbe machen sich bei den isolirten Rutilkrystallen einigermassen Unterschiede geltend, je nachdem sie durch Eintragen von künstlicher Titansäure oder des Pulvers von natürlichem Rutil (in den Versuchen wurde schwach eisenhaltiger Rutil vom Pfitschthal verwendet) in das Phosphorsalz dargestellt worden sind. Im ersteren Falle besitzen die aus einer Perle isolirten Krystalle, in ihrer Gesamtheit makroskopisch betrachtet, eine graue, im letzteren Falle eine gelbliche Farbe. Selbstverständlich macht sich ein entsprechender Unterschied auch bei der mikroskopischen Betrachtung im durchfallenden Lichte bemerkbar. Hier erscheinen, wenn das Rutilpulver verwendet worden ist, ungefähr diejenigen Individuen tafelförmiger Gestaltung farblos, deren Interferenzfarben nicht über die grauen und gelben Töne 1. Ordnung hinausgehen, deren Dicke also noch geringer als

0,001 mm ist. Nimmt letztere zu, dann tritt die Rutilfarbe in Erscheinung und geht von den hellsten gelblichen Tönen allmählich durch dunkelgoldgelb in braunroth bei den dickeren, compacten Individuen über. Im anderen Falle, bei der Verwendung künstlicher Titansäure — sie war nicht absolut eisenfrei, indem sie aufgeschlossen mit Rhodanammonium noch eine wahrnehmbare Eisenreaction gab — beginnt die schwachgelbliche Farbe erst bei solchen Individuen in Erscheinung zu treten, die bei grösserer Dicke schon die sehr blassen Farben höherer Ordnung zeigen<sup>1</sup>. Unter dem isolirten Material begegnet man öfters lamellenförmigen Individuen von solch' ungemein geringer Dicke, dass sie im durchfallenden gewöhnlichen Lichte die Farben dünner Blättchen zeigen.

Was den Glanz, die Lichtbrechung, Doppelbrechung betrifft, so nimmt man bei dem dargestellten künstlichen Rutil dieselben Erscheinungen wahr wie bei dem natür-

<sup>1</sup> Aus diesen Beobachtungen ist ersichtlich, dass der Eisengehalt eine wesentliche Rolle bei der Gelb- bzw. Röthlichfärbung des Rutiles spielt. Man ist nicht immer dieser Ansicht gewesen. So spricht z. B. H. ROSE (POGG. Ann. 61. p. 513. 1844) aus, die röthlichbraune Farbe des Rutils rühre, weil sie auch der künstlich bereiteten, durch  $\text{NH}_3$  gefällt und geglühten Titansäure eigenthümlich sei, nicht von einem Eisengehalt her. In dieser strikten Fassung ist diese Angabe jedenfalls anfechtbar. Schon reservirter erklärte sich neuerdings WAGNER (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888. p. 950), welcher, indem er den Ursachen der verschiedenen Färbung künstlich erhaltener reiner Titansäure nachforschte, durch geringfügige Unterschiede in ihrer Behandlung beim Glühen sie in verschiedenen Farben (weiss, citronengelb, rothgelb, röthlich, bräunlich, grau, bläulichgrau) erhalten konnte und so zu dem Resultate gelangte, dass die Farben der Mineralien Rutil, Anatas, Brookit nicht unbedingt von Beimengungen niederer Oxyde des Titans — wie es häufig angenommen — oder von Oxyden fremder Elemente herzurühren brauche. Hier wird also die Möglichkeit, dass letzteres dennoch geschehen kann, wenigstens nicht ausgeschlossen, und dass wir thatsächlich dem Eisengehalt bei der Rutilfärbung eine Rolle beizulegen berechtigt sind — ich will nicht sagen, dass er die alleinige Ursache darstellt — geht nicht nur aus meinen Beobachtungen hervor, sondern wird auch durch die hübschen Versuche von ST. CLAIRE DEVILLE und CARON (Compt. rend. 1861. t. 53. p. 163) bestätigt, welche beim Schmelzen von  $\text{SnO}$  und  $\text{TiO}_2$  mit Quarz bei Rothgluth Krystalle in der Rutilform auf der zinnreichen Schmelze sitzend erhielten, die bei Anwendung von reinem Material farblos, bei Gegenwart von Fe oder Mn aber rutilfarbig waren; in ihrem oberen Theil bestanden sie aus  $\text{TiO}_2$  allein, während der aufgewachsene Theil als zinnhaltig sich erwies.

lichen. Pleochroismus ist nur bei dickeren, compacten Krystallen erkenntlich, und zwar o dunkelgelb, e hellbräunlichroth.

Rundliche oder schlauchförmige Glaseinschlüsse mit oder ohne Gasbläschen, sowie Gaseinschlüsse mit ihrer breiten dunklen Umrandung sind nichts Seltenes. Die gestreckten Vertreter derselben sind mit ihrem Längsdurchmesser parallel der Hauptaxe des Wirthes angeordnet (Fig. 2, 9, 12, 26). Interessant ist die öfters vollkommen symmetrische Vertheilung der Glas- und Gaseinschlüsse sowohl bei einfachen Individuen als auch bei Zwillingen und Viellingen (Fig. 10, 11, 18, 32, 39). Die Symmetrie macht sich oft selbst in Bezug auf die Gestalt der Einschlüsse geltend. Hierfür liefern die erstgenannten Figuren, insbesondere auch 32 Beispiele. Bei letzterem Krystall verläuft die Contur des durch die Zwillingnaht getheilten Glaseinschlusses symmetrisch zu dieser; die eingeschlossenen 3 Gasbläschen sowie die zwischen ihnen sich erstreckende Entglasungszone besitzen gleichfalls symmetrische Anordnung. Es weisen diese Verhältnisse darauf hin, dass während der Krystallbildung im Krystallisationsraum eine Entwicklung von Dampfblasen zu bestimmten Zeiten, nicht continuirlich stattfand; letzteres ereignete sich dagegen in jenen Fällen, in denen man die symmetrische Anordnung der Einschlüsse vermisst, und dies kommt häufiger vor als das Gegentheil.

Eine entschiedene Constanz macht sich in den Krystallformen der mittelst Phosphorsalzes erhaltenen Individuen geltend. Die Untersuchung des bei verschiedenen Versuchen dargestellten und isolirten Materiales hat ergeben, dass fast durchgängig die Combination  $\infty P \infty . \infty P . P . P \infty (100) . (110) . (111) . (101)$  vorliegt, und dass Abweichungen meist nur insofern auftreten, als die Deuteropyramide zuweilen fehlt. Es sind obige Formen durchaus typenbedingend. Nur ganz ausnahmsweise begegnete ich auch einmal winzigen Flächen einer ditetragonalen Pyramide (Fig. 7), und nur unter gewissen seltenen Verhältnissen wurden abgeleitete Protopyramiden beobachtet (vergl. S. 112 u. 114). Dass die prismatischen Formen dem  $\infty P \infty$  und  $\infty P$  zugehören, kann an den senkrecht zum Objectglas gelegenen Individuen bewiesen werden. Öfters sind die Flächen des Grund- und Deuteroprismas einerseits,

der Grund- und Deuteropyramide andererseits gleichmässig entwickelt (Fig. 1); häufiger aber wiegt das Deuteroprisma und die Grundpyramide vor, wobei dann gewöhnlich ein Flächenpaar dieser Formen stärker ausgebildet ist als das andere; dadurch entwickelt sich der tafelförmige und im Extrem lamellenartige Habitus, dem man bei so vielen Individuen begegnet (Fig. 2, 3, sowie die meisten der gezeichneten Zwillinge und Viellinge). Durch beträchtliche ungleiche Centraldistanz gleichwerthiger Flächen entstehen ferner sehr verzerrte Krystalle wie Fig. 4 oder bei 7 unten. Auch sind die Flächen oft unvollzählig. So fehlt z. B. bei Fig. 6 und 7 sicherlich 101, während andere Flächen der Form (101) vorhanden sind. Eine hierher gehörige, geradezu häufig wiederkehrende Erscheinung ist es, dass die vorherrschenden Flächen des Prismas 2. Ordnung einseitig abgeschrägt sind, indem oben und unten nur je ein Paar benachbarter Pyramidenflächen entwickelt ist. Man findet hierfür unter den gezeichneten Individuen und Zwillingen mehrfache Beispiele (Fig. 10, 12, 18, 31 etc.)<sup>1</sup>. Grubenförmige Vertiefungen auf den Flächen der Prismenzone, durch unvollständige Raumauffüllung bedingt, sind öfters zu beobachten (Fig. 6, 26). Recht häufig besitzen die Verticalflächen eine senkrechte Combinationsstreifung, während die Pyramidenflächen stets glatt sind<sup>2</sup>. Die dicktafelförmigen, derart gestreiften Krystalle erinnern dann in ihrer ganzen Erscheinungsweise in nicht geringem Maasse an Brookit.

Da die Bildung des Brookit von vornherein nicht ausgeschlossen war, so musste die Frage entschieden werden, ob derselbe thatsächlich in den tafelförmigen Individuen vertreten ist oder nicht. Es kann dies leicht geschehen. Liegen die Krystalle mit der Tafelfläche parallel dem Objectträger, dann projiciren sich 010 und 011 als Linien, welche, wie

<sup>1</sup> Über ähnliche Beobachtungen am natürlichen Rutil vergl. dies. Jahrb. 1894. I. 19. Ref.

<sup>2</sup> Es kann vorkommen, dass die Pyramidenflächen der bei einem Versuche gewonnenen Rutilkrystalle eine drusige Beschaffenheit besitzen; man überzeugt sich aber in solchen Fällen durch die Untersuchung bei starken Vergrösserungen, dass es Ätzeindrücke und Ätzhügel sind, welche das drusige Aussehen bewirken. Es muss in solchen Fällen die Perle nach der erfolgten Rutilbildung geringe Zeit einer Flamme ausgesetzt gewesen sein, die nicht ganz frei von Reductionsgasen war.

das Mittel vieler Messungen ergeben hat, einen Winkel von  $122\frac{1}{2}^{\circ}$  einschliessen. Aus dem Axenverhältniss des Rutils  $a : c = 1 : 0,6442$  berechnet sich derselbe zu  $122^{\circ} 47'$ . Trotz dieser grossen Übereinstimmung des beobachteten und berechneten Werthes würde dies zunächst noch keine bestimmte Entscheidung in der Alternative Rutil oder Brookit abgeben, da bei letzterem der Winkel zwischen  $\infty\bar{P}\infty$  (010) und  $\frac{2}{3}\bar{P}\infty$  (023)  $122^{\circ} 12'$  beträgt. Nun gewahrt man aber bei Krystallen, die sich schon durch ihre Zwillingsbildungen als zweifellose Rutil documentiren, die gleiche Combination mit den gleichen Winkeln wie bei den grösseren tafelförmigen Einzelkrystallen, so dass man hieraus schon zu schliessen berechtigt ist, dass letztere dem Rutil und nicht dem Brookit zugehören. Eclatanter wird jedoch die Rutilnatur der Tafeln noch durch die optischen Verhältnisse bewiesen. Nie beobachtet man durch sie im convergent polarisirten Tageslichte die für den Brookit charakteristische eigenthümliche Interferenzfigur, noch überhaupt eine solche. Dagegen lassen die im Präparat zufällig mit ihrer Hauptaxe genau oder nahezu senkrecht zum Objectträger gelegenen kurzsäulenförmigen, etwas gedrungenen Krystalle, die, durch Übergänge mit den tafelförmigen Individuen verbunden, fraglos mit diesen identisch sind, im convergenten Lichte das Interferenzbild der optisch einaxigen Krystalle wahrnehmen. Im sogenannten parallel polarisirten Lichte verhalten sich die so gestellten Krystalle zwischen gekreuzten Nicols nicht isotrop, sondern bleiben in jedem Azimuth hell, eine Erscheinung, die bekanntlich bei dicken, senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Platten auch anderer stark doppelbrechender, einaxiger Mineralien beobachtet wird, und deren Ursache darin liegt, dass die den Krystall durchdringenden Lichtstrahlen eben nicht vollkommen parallel sind.

Wenn es somit als zweifellos erwiesen ist, dass die tafelförmigen Krystalle Rutil und nicht Brookit sind, so möge hier nur noch darauf hingewiesen sein, dass schon HAUTEFEUILLE<sup>1</sup> tafelförmigen Rutil erhalten hat, als er bei lebhafter Rothglühhitze H Cl-Dämpfe auf in Fluorsiliciumkalium gelöste Titansäure hatte einwirken lassen, und dass es, wie

<sup>1</sup> Compt. rend. 1863. t. 57. p. 148.

z. B. die Untersuchungen JEREMEJEW's<sup>1</sup> am Ilmenorutil gelehrt haben, an Analoga bei natürlichen Krystallen nicht mangelt. Soweit die Beobachtungen reichen, wird an dem künstlichen Material der tafelförmige Habitus stets durch Vorwalten eines Paares von Deuteroprismenflächen, nie von Protoprismenflächen hervorgerufen, wie dies bei manchen Krystallen von Modriach in Steiermark der Fall ist<sup>2</sup>.

In den Fig. 1—11 findet man einige Beispiele einfacher Rutilkrystalle wiedergegeben. Sie sind genau so gezeichnet, wie sie sich bei ihrer Lage in den Präparaten projectiren. Der Verlauf der Kanten lässt sich bei den grösseren Individuen am besten im reflectirten Lichte verfolgen, da im durchfallenden sich die bei der Dicke der Krystalle beträchtliche randliche Totalreflection sehr störend bemerklich macht. Diese letztere ist bei den Fig. 1—7 in Wegfall gekommen, während sie in den darauf folgenden Figuren zur Darstellung gebracht worden ist. Der Verlauf der rückwärtigen Kanten konnte bei den Krystallen Fig. 2 und 5 im durchfallenden Lichte genau verfolgt und in die Zeichnung mit aufgenommen werden. Bei Fig. 7 bewirkt die Combinationsstreifung eine starke Rundung der Fläche 100. Ähnliches ist der Fall bei Fig. 4 auf der rechten Hälfte der Fläche 100. Bei dem Krystall Fig. 6 hat das Wachsthum am unteren Pole nur zur Bildung verjüngter Pyramidenflächen geführt. Tafelförmigen Individuen vom Typus der Fig. 2 begegnet man sehr häufig. Zuweilen sind die Rutilkrystalle an den Enden pinselartig in einzelne parallele Säulchen gesondert; hie und da kommen parallele Verwach-

<sup>1</sup> Über einige neue Krystallformen des Ilmenorutils. Bull. acad. impér. St. Pétersbourg. XXIV. p. 533. 1878.

<sup>2</sup> Man findet in der petrographischen Literatur nicht selten Angaben über das Vorkommen mikroskopischen Brookits, wobei die Autoren es unterlassen haben, die Prüfung im convergenten Lichte auszuführen, oder wo dies nicht mehr zugänglich, wenigstens Conturwinkelmessungen anzugeben. Die Diagnose auf Brookit wird dann gewöhnlich auf Grund der Eigen- und Polarisationsfarbe, Flächenstreifung und besonders der tafelförmigen Ausbildungsweise gestellt. Keine dieser Eigenschaften giebt ein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen Rutil und Brookit ab, und manche Angaben über Vorkommnisse mikroskopischen Brookits mögen daher noch problematisch sein; es ist jedenfalls nicht ausgeschlossen, dass in solchen Fällen auch tafelförmiger gestreifter Rutil vorliegen kann.

sungen gedrungener Krystalle vor oder filzartig durcheinander gewobene Rutilnadeln, die in ihrer Gesamtheit an Sagenit erinnern können, aber nicht dessen gesetzmässigen Bau besitzen. Einschaltungen äusserst dünner Zwillingslamellen in den compacten Individuen sind nichts Seltenes (Fig. 3).

So gross die hier nur angedeutete Mannigfaltigkeit in der äusseren Erscheinungsweise der einfachen Rutilkrystalle auch ist, so wird sie doch noch weit übertroffen durch das Maass der Vielgestaltigkeit, welches die ausserordentlich häufig auftretenden Zwillinge und Viellinge darbieten. Es gewährt einen besonderen Genuss, die zierlichen, scharf ausgeprägten, in immer wechselnder Formgestaltung, in der verschiedensten individuellen Ausbildung und in den mannigfachsten Gruppierungs- und Verwachsungsmodalitäten auftretenden Zwillinge und Viellinge zu studiren. Wenn auch gewisse Gestaltungsarten der Zwillinge bevorzugt sind und deshalb häufig zur Beobachtung kommen, so begegnet man bei fortgesetzter Durchsicht doch immer wieder neuen Erscheinungsweisen, die man vorher noch nicht gesehen, und man sieht sich gezwungen, endlich einmal mit der Durchsicht abzubrechen, um nur zu einem Abschluss zu gelangen. Es ist hiernach verständlich, dass die in den Fig. 12—41 wiedergegebenen Beispiele nur eine äusserst schwache Vorstellung von der ungemeinen Mannigfaltigkeit in der Ausbildungsweise der Zwillinge und Viellinge vermitteln können, welcher man bei den vielen Tausenden von in wenig Präparaten gelegenen Individuen begegnet.

Die Verwachsungen folgen den beiden am Rutil bekannten Gesetzen: Zwillingsebene eine Fläche von  $P\infty$  (101) oder von  $3P\infty$  (301). Die Zwillingsnähte sind stets als Linien im gewöhnlichen Lichte sichtbar. In den Fig. 12—26 finden sich Beispiele des ersten Gesetzes, bei welchem die Hauptaxen der verzwillingten Individuen einen Winkel von  $114^{\circ} 25'$  einschliessen. Es kommen sowohl Berührungs- als Durchwachsungszwillinge vor; erstere sind häufiger. In der gegenseitigen Grösse der zu einem Zwilling zusammentretenden Individuen machen sich alle Übergänge zwischen gleicher (Fig. 12, 18) und beträchtlich verschiedener Entwicklung (Fig. 13, 14) bemerkbar. Alle Habitus-

formen treten auf. Unter den Figuren herrschen die Beispiele des tafelförmigen Habitus gegenüber anderen Ausbildungsweisen stark vor. Der Grund hierfür liegt z. Th. darin, dass die tafelartigen Krystalle häufiger als die prismatischen ganz oder annähernd parallel dem Objectglas eingebettet liegen, wobei sie sich besonders leicht und genau studiren lassen, z. Th. in dem Umstande, dass bei ihnen die randliche Totalreflection sich nicht in dem Maasse störend bemerklich macht, wie dies bei prismatischer Formenentwicklung der Fall ist, so dass auch in dieser Hinsicht die tafelförmigen Individuen geeignetere Objecte für genaue Wiedergabe darbieten.

Wie bei den einfachen Krystallen, so ist auch bei den Zwillingen eine häufig wiederkehrende Erscheinung die schiefe Abstutzung der Prismen durch die einseitige Entwicklung eines Paares benachbarter Pyramidenflächen (Fig. 12, 17, 18 etc.). Die polare Begrenzung braucht nicht immer bei beiden verwachsenen Individuen genau entsprechend zu sein. So wird Individuum I bei Fig. 12 polar nur durch  $111$  und  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  begrenzt, während bei Individuum II alle 4 Pyramidenflächen entwickelt sind. So tritt bei Individuum II der Fig. 14  $101$  auf, während die entsprechende Deuteropyramidenfläche bei I entschieden fehlt. Ähnliche Beobachtungen macht man häufig, und es finden sich unter den Figuren noch mehrfach Beispiele hierfür (Fig. 15, 27 etc.). Nicht selten ist es, dass sowohl die Flächen des Protoprismas als auch die bei tafelförmigem Habitus schmalen (010)-Flächen des Deuteroprismas infolge ungleicher Centraldistanz eine verschiedene Entwicklung besitzen. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass die dunkle Umrandung (Totalreflection) auf der einen Seite des Individuums eine breitere ist (Vorherrschen von  $110$  gegenüber 010) als auf der entgegengesetzten Seite (umgekehrtes Verhältniss). Die Fig. 12, 13, 14 liefern hierfür Beispiele. Ein in die Augen fallender Beleg für sehr ungleiche Entwicklung correspondirender Flächen findet sich in Fig. 17. Während hier  $110$  und  $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$  relativ stark ausgebildet sind, fehlen  $1\bar{1}0$  und  $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$  ganz, und während  $1\bar{1}1$  und  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  eine hervorragende Entwicklung besitzen, trifft für  $111$  und  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  das Gegentheil zu. Nebenbei ist in diesem Beispiel der nicht häufig vorkommende Fall verkörpert, dass ein Individuum (I) zur einen

Hälfte (links) tafelartigen, zur anderen (rechts) prismatischen Habitus besitzt.

Neben modellgleichen Contactzwillingen mit zur Verwachsungsebene symmetrischer Entwicklung (Fig. 12, 18) kommen solche vor, bei denen das eine Individuum über das andere in der mannigfachsten Art hinauswächst (Beispiel: Fig. 14 u. 16; bei letzterem Krystall setzt von der Zwillingnaht zwischen I und II aus in gerader Erstreckung eine Linie durch Individuum I fort, welche genau wie jene in Erscheinung tritt, so dass man überrascht ist, zwischen gekreuzten Nicols dies- und jenseits ihres Verlaufes den Krystall in gleicher Orientirung, nicht in Zwillingstellung zu finden). Der einspringende Winkel von  $114^{\circ} 25'$  kann durch Substanzausfüllung zum grössten Theil (Fig. 17) oder ganz verschwinden und der Umriss hierbei je nach der Flächenentwicklung 4-, 6- oder 8seitig werden. Bei Fig. 15 entsteht durch Zusammentreffen von  $110$  und  $111$  ein sehr stumpfer einspringender Winkel ( $171\frac{1}{2}^{\circ}$ ).

Von Durchkreuzungszwillingen ist in Fig. 18 ein Beispiel dargestellt, bei dem ein jedes der beiden Individuen jenseits der Zwillingnaht seine Fortsetzung in paralleler Verschiebung findet, so dass das Ganze den Eindruck macht, als seien 2 Zwillinge des ersten Gesetzes nach einer Fläche einer steilen Deuteropyramide verwachsen. Ein hierher gehöriges extremes Beispiel mit gleichzeitiger Überwucherung des einspringenden Winkels durch einseitiges starkes Wachstum je eines Paares von Pyramidenflächen findet man in Fig. 19. Die Strichelung giebt die Auslöschungsrichtung an.

Die Fig. 20—26 stellen einige Viellinge dar, die nach dem Gesetze: Zwillingsebene =  $P_{\infty}$  (011) gebaut sind; so Fig. 20 einen Drilling, bei welchem die Fläche  $0\bar{1}1$  zweimal als Zwillingsebene fungirt, Fig. 21 einen Drilling, bei dem 2 unparallele zusammenstossende Flächen der Form  $P_{\infty}$  Zwillingsebenen bilden und die Individuen II und III sich von I aus nach entgegengesetzten Richtungen wenden, während bei Fig. 22 das Umgekehrte der Fall ist. Bei letzterem Krystall ist von dem einspringenden Winkel nur noch eine Spur sichtbar, und II und III bilden unter sich eine Zusammenwachsnaht. In Fig. 22a ist ein Theil der berechneten Winkel angegeben; die beobachteten Werthe weichen von

ihnen nur um Minuten ab. Die Auslöschungsrichtungen sind durch Kreuze gekennzeichnet. In Fig. 23 findet man einen Drilling, der sich aus einem Durchkreuzungszwilling (Individuum I und II) und einem dritten Individuum (III mit I nach  $P\infty$  verwachsen) zusammensetzt.

Einen eigenartigen und interessanten Rutilvierling stellt Fig. 24 dar. Hier durchkreuzen sich zwei nach 100 dünntafelförmige Contactzwillinge des ersten Gesetzes gegenseitig und bilden so einen Vierling (die Schraffirung desselben bezweckt lediglich das körperliche Hervortreten). Die Auslöschung ist durch Kreuze gekennzeichnet; im mittleren Theile, woselbst die Individuen übereinander gelegen, findet erklärlicher Weise keine Auslöschung statt. Der Krystall präsentirt sich im Präparat derart, dass die Ecken a und b höher liegen als c (a nur wenig, b mehr), dass ferner die Durchwachungsnaht cd sich von c aus nach abwärts senkt und endlich die Ecken e und f am tiefsten gelegen sind. Bei der Durchsichtigkeit der Substanz ist natürlich auch der Verlauf der Kanten im eigentlich verdeckten Theile sichtbar. Die Fläche, welche bei der Durchkreuzung als Zwillingsebene fungirt, kann nur entweder die Fläche einer steilen Proto- oder ditetragonalen Pyramide sein. Eine genauere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten lässt sich bei dem kleinen mikroskopischen Object nicht herbeiführen; doch ist ersteres bei weitem wahrscheinlicher. Eine Protopyramide vorausgesetzt, würde sich aus dem Winkel  $\alpha$  des nur wenig schief zur Projectionsebene gelegenen Individuums II, der im Mittel mehrerer Messungen zu  $16^\circ$  (Grenzen  $15\frac{1}{2}^\circ$  und  $17^\circ$ ) gefunden wurde, für sie das Symbol 4P (441) berechnen. Rückrechnung:  $15^\circ 20' 42''$ . In Fig. 24 a findet man die beobachteten Winkel; die auf 4P als Zwillingsebene berechneten, wahren Winkel folgen (von a ausgehend) hier in Klammern hinter den beobachteten:  $57^\circ$  ( $57^\circ 12\frac{1}{2}'$ ),  $57^\circ$  ( $57^\circ 12\frac{1}{2}'$ ),  $28^\circ$  ( $26^\circ 31'$ ),  $16^\circ$  ( $15^\circ 20\frac{3}{4}'$ ),  $15\frac{1}{2}^\circ$  ( $15^\circ 20\frac{3}{4}'$ ),  $26^\circ$  ( $26^\circ 31'$ ),  $53^\circ$  ( $57^\circ 12\frac{1}{2}'$ ),  $162^\circ$  ( $161^\circ 11\frac{1}{2}'$ ). Während im Allgemeinen die Abweichungen in Hinsicht auf die Kleinheit des Objectes nicht sehr gross sind, betragen sie bei einem Winkel des Individuums III doch  $4\frac{1}{4}^\circ$ ; es ist dies zwar bei der schiefen Lage dieses Individuums nicht auffallend, vermag aber selbstverständlich eine gewisse Unsicherheit in

der krystallographischen Bestimmung der Durchwachungsfläche nicht zu beheben.

In Fig. 25 findet man einen Rutilvierling, bei dem  $0\bar{1}1$  und  $011$  als Zwillingsebene fungiren, und zwar sind nach letzterer Fläche mit Individuum I zwei lamellare, parallel übereinander gelegene Individuen (II und IV) verwachsen, welche von einander durch Individuum III, das sich zwischen sie schiebt und mit I nach  $0\bar{1}1$  verzwillingt ist, getrennt werden. In Fig. 26 endlich haben wir einen Fünfling vor uns, mit starker Verkürzung der Individuen II, III, IV in Richtung der Zwillingssaxe;  $0\bar{1}1$  fungirt als Zwillingsebene; ausserdem ist in Individuum V noch eine feine Zwillinglamelle nach  $011$  eingeschaltet.

Im Vergleich zu den nach diesem ersten Gesetze verzwillingten Rutilkrystallen begegnet man in relativ etwas geringerer Zahl, aber absolut genommen selbstverständlich noch äusserst zahlreichen Rutilkrystallen, bei denen  $3P\infty$  ( $031$ ) als Zwillingsebene fungirt. Bekanntlich schliessen hier die Hauptaxen einen Winkel von  $54^{\circ}44'$  ein. In Bezug auf Ausbildungsweise, relative Grössenverhältnisse der Individuen, Art der Verwachsung (ob Contact oder Penetration), ungleiche Entwicklung correspondirender Flächen, nicht genau entsprechende polare Begrenzung bei den verzwillingten Individuen, Überwachsungen etc. macht man ganz ähnliche Beobachtungen wie bei der vorigen Kategorie von Zwillingen. Ein näheres Eingehen erscheint daher überflüssig, und erklären sich die in den Fig. 27—31 wiedergegebenen Beispiele von selbst. Nur auf die zierlichen herzförmigen (Fig. 32) oder bei Durchkreuzung sanduhrförmigen Zwillinge (Fig. 31) möge noch hingewiesen sein, die durch Ausfall je zweier Pyramidenflächen an jedem Pol und die sehr ungleiche Grösse der Prismenflächen entstehen.

Eine grosse Mannigfaltigkeit herrscht auch hier unter den Viellingen, und zwar kommt es eben so häufig vor, dass 2 über dem Pol sich gegenüber liegende Flächen von  $3P\infty$  als Zwillingsebenen fungiren (z. B.  $0\bar{3}1$  und  $031$  bei Fig. 33), wobei die verwachsenen Individuen dann in einer Ebene liegen, als auch, dass benachbarte Flächen von  $3P\infty$  die Zwillingsebenen bilden, wie beispielsweise  $0\bar{3}1$  und  $301$

bei Fig. 34. In letzterem Falle gehen nicht mehr die 100-Flächen bei allen 3 Individuen einander parallel. So liegt bei Fig. 34 Individuum I in der Zeichenebene, während II und III aus derselben heraustreten. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man übrigens ebenso häufig bei Drillingen des ersten Gesetzes. Bekanntlich kommen analog gebaute Drillinge unter den natürlichen Rutilkrystallen seltener vor als jene, bei denen die Hauptaxen der Individuen in einer Ebene gelegen sind. Dass sie entsprechend ihrer Häufigkeit und verschiedenartigsten speciellen Gestaltung unter dem vorliegenden künstlichen Material nicht durch zahlreichere Beispiele reproducirt sind, liegt lediglich in der grösseren Umständlichkeit genauerer zeichnerischer Wiedergabe begründet.

Ein hübscher Rutilsechsling wird durch Fig. 35 wiedergegeben. Hier treten 3 nach 100 tafelförmige Zwillinge des zweiten Gesetzes sternförmig, wie Figur zeigt, zusammen; Individuum VI besitzt nach rechts einen stielförmigen Fortsatz. Ich habe nur einmal eine solche Gruppierung beobachtet. Die senkrecht zur Projectionsebene (100) stehende Zwillingsebene zwischen Individuum I und II theilt den Sechsling symmetrisch. Die einspringenden Winkel zwischen I und VI sowie II und III sind unter sich gleich und betragen im Mittel mehrerer Messungen  $68\frac{1}{2}^{\circ}$ ; der von der Symmetrieebene halbirte Winkel zwischen IV und V ist  $= 59^{\circ}$ . Da es bei der ungemeynen Kleinheit des Objectes (Vergrösserung 600) nicht gelang, Winkelmessungen prägnant genug auszuführen (für den ersten Winkel ergaben sich Grenzwerthe von  $67^{\circ}$  und  $70^{\circ}$ ), so sehe ich von einer Berechnung des Verwachsungsgesetzes ab.

Während bei allen bisherigen Viellingen die Verwachsung nur nach einem der beiden Gesetze statthatte, kommen nun aber auch sehr häufig solche vor, bei denen beide Gesetze combinirt sind. Die Fig. 36—41 geben einige einfachere Beispiele dieser ungemeyn verschiedengestaltigen Gruppe von Viellingen wieder. So liegt in Fig. 36 ein Drilling vor, bei dem Individuum II mit I nach  $3P_{\infty}$  (031), III mit I nach  $P_{\infty}$  (011) verzwillingt ist. Bei dem Drilling Fig. 37 ist II mit I nach  $P_{\infty}$  (011), III mit II nach  $3P_{\infty}$  (031) verwachsen. In beiden Fällen ist der Habitus prismatisch; bei Fig. 37 sind die 100-Flächen von Individuum I und II durch oscillatorische

Combination mit Protoprismenflächen stark gerundet. Bei dem lamellaren Drilling Fig. 38 steht Individuum I mit II nach  $3P\infty$  (031), I mit III nach  $P\infty$  (011) in Zwillingstellung. Die eigenthümliche Gestalt dieses Drillings beruht auf ähnlichen Ursachen wie diejenige des Zwillings 32. Die berechneten Winkel finden sich in Fig. 38 a; die beobachteten weichen von ihnen nicht wesentlich ab. Fig. 39 stellt einen Rutilvierling dar, bei welchem Individuum I mit II nach  $3P\infty$  (031), mit III nach  $P\infty$  (011), mit IV nach  $P\infty$  (011) verzwillingt ist; und zwar liegt das lamellare Individuum IV über dem tafelförmigen III. In Fig. 40 begegnet man einem Fünfling, bei dem II und III mit I nach  $3P\infty$  (031 und 031), IV mit III nach  $P\infty$  (011) und V mit IV nach  $3P\infty$  (031) verzwillingt ist. Wiederum andere Gestalt weist der Fünfling Fig. 41 auf; bei diesem ist I mit II nach  $P\infty$  (011), I mit III nach  $3P\infty$  (031), IV mit III nach  $P\infty$  (011) und V mit IV nach  $P\infty$  (011) verzwillingt. Die letzten beiden Individuen legen sich kranzförmig um den Zwilling I/III.

In diesen Beispielen sind nur solche Zwillinge höheren Grades wiedergegeben, bei welchen die einzelnen Individuen mit ihren 100-Flächen zwischen parallelen Ebenen gelegen sind. Selbstverständlich kommen aber auch Viellinge mit Vereinigung beider Zwillingsgesetze vor, bei denen dies nicht mehr der Fall ist, die vielmehr nach dem Typus der Fig. 34 gebaut sind. Dass hierbei die Mannigfaltigkeit des Aussehens eine ungemein grosse wird, zumal die Anzahl der zu solchen Zwillingstöcken verwachsenen Individuen eine oft ganz beträchtliche ist (bis ca. 20 beobachtet), leuchtet ohne Weiteres ein. Natürlich sind aber solche Verwachsungen zu einem näheren Studium u. d. M. nicht mehr gut geeignet, da bei der geneigten Lage vieler ihrer Individuen zum Objectträger die wahren Winkel zwischen ihnen nicht messbar sind.

Bevor wir diese Zwillinge höheren Grades verlassen, mögen noch ein paar Specialfälle derselben eine Würdigung verdienen, die das Interesse infolge ihrer Tendenz, geschlossene Ringe in möglichst angenäherter hexagonaler Umgrenzung zu bilden, hervorrufen. Sie gehören zu Seltenheiten und wurden z. Th. nur in sehr kleinen Vertretern beobachtet, bei welchen die Winkelmessungen mit

möglichster Genauigkeit auszuführen recht mühselig war, da die nicht ausschliessbaren Messungsfehler durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen selbst möglichst eliminirt werden mussten. Trotz der Kleinheit der Krystalle liess sich das Gesetzmässige ihres Baues noch feststellen, da die Beobachtungen über die Lage der Auslöschungsrichtungen in Connex mit den übrigen Winkelmessungen die nöthigen Aufschlüsse ergaben.

Wenden wir uns zunächst zu dem durch Fig. 44 dargestellten Krystall. Es ist ein nach  $\infty P \infty (100)$  tafelförmiger, kreisförmig geschlossener Rutilfünfling in 300facher Vergrösserung; Projection senkrecht 100. Beide Zwillingsgesetze sind an ihm vereinigt. Wie aus den unten mitgetheilten Beobachtungsdaten sich ergibt, ist Individuum I mit II nach  $P \infty (0\bar{1}1)$ , III mit II nach  $3P \infty (0\bar{3}1)$ , IV mit III nach  $P \infty (011)$  und V mit IV nach  $3P \infty (0\bar{3}1)$  verzwillingt. Zwischen II und III verläuft die Zwillingsnaht nur vom Centrum aus in ihrer richtigen Lage; von der Knickung an nach aussen bildet das Prisma von III Verwachsungsfläche. Individuum III ragt über die allgemein geschlossene Contur etwas hinaus. Zwischen Individuum I und V existirt keine Zwillings-, sondern eine Zusammenwachsnaht. Individuum I und II besitzen theilweise Combinationsstreifung parallel der Hauptaxe. Der Winkel der Auslöschungsrichtungen zweier nach  $P \infty$  in Zwillingsstellung befindlicher Individuen beträgt  $24^\circ 25'$ , zweier nach  $3P \infty$  verzwilligter Individuen  $35^\circ 16'$ . Sehr bemerkenswerth ist es, dass bei Individuum I die polare Begrenzung durch  $\frac{3}{5}P (3\bar{3}5)$  gebildet wird, während dies bei III, IV und V durch  $P (111)$  geschieht. Durch letzteren Umstand wird bedingt, dass an genannter Stelle beim Zusammentreffen von  $\underline{1\bar{1}1}$  und  $\underline{1\bar{1}1}$  (Fig. 44 a) kein einspringender Winkel entsteht, wie dies der Fall sein würde, wenn auch hier  $\frac{3}{5}P$  die Contur bilden würde. Zum gleichen Effect führt der Umstand, dass die polare Begrenzung bei III, IV und V nur durch je ein Paar benachbarter Pyramidenflächen (je eine Fläche vorn und hinten) bewirkt wird und die Prismenflächen überwuchert sind. In Fig. 44 a findet man den Krystall in noch grösserer Darstellung, mit Angabe der Flächensymbole und des Werthes der berechneten Winkel.

Die Protopyramiden- und -prismenflächen, deren Entwicklungsmaass aus dem Betrage der Totalreflection in Fig. 44 ersichtlich ist, sind hier nur in ihren Spuren (Conturbegrenzung) gezeichnet. Man kann also Fig. 44 a auch als einen Durchschnitt // 100 betrachten. Unter Einzeichnung des regulären Verlaufes der Zwillingsnaht zwischen Individuum II und III sowie unter Hinweglassung des aus der allgemeinen Contur herausragenden Stückes von Individuum III würde ein nach der beschriebenen Art gebauter Rutilfünfling im Durchschnitt // 100 sich gestalten wie Fig. 44 b. Die eigentlichen Zwillingsnähte sind ausgezogen, die Verwachsungsnah zwischen I und V punktirt.

Die beobachteten und berechneten Werthe sind folgende:

Winkel d. Auslöschungsrichtung zwischen Ind. I : II	Beobachtet: 25°	Berechnet: 24° 25' (Compl. W. in d. Zeichng. 65° 35')
II : III	35 $\frac{2}{5}$	35 16
III : IV	24	24 25
IV : V	35 $\frac{3}{8}$	35 16
V : I	20	19 28
III : I	10 $\frac{1}{2}$	10 51 (C. W. 79° 9')
II : V	5	4 57 (C. W. 85° 3')
Winkel $\alpha$	28	27 22
$\beta$	29 $\frac{1}{2}$	29 50 $\frac{1}{2}$
$\gamma$	30	29 50 $\frac{1}{2}$
$\delta$	95 $\frac{1}{2}$	95 25 $\frac{1}{2}$
$\varepsilon$	176 $\frac{1}{2}$	177 31 $\frac{1}{2}$
$\zeta$	57 $\frac{1}{2}$	57 12 $\frac{1}{2}$
$\mu$	123 $\frac{1}{2}$	124 27 $\frac{1}{2}$
$\nu$	138	137 44
$\xi$	111	111 8
$\omicron$	114	114 25
$\pi$	111	111 56 $\frac{1}{2}$ (Fig. 44 b)
$\rho$	132	131 10 (Fig. 44 b)
$\sigma$	170	169 9
$\upsilon$	68 $\frac{3}{4}$	68 52
$\varphi$	57 $\frac{1}{2}$	57 12 $\frac{1}{2}$
$\psi$	57	56 24
$\omega$	67 $\frac{1}{2}$	68 3 $\frac{1}{2}$

Ein anderes Beispiel eines Viellings' mit der Tendenz ringförmiger Schliessung, unter Betheiligung beider Zwillingsgesetze, liegt in Fig. 45 vor. Es ist ein nach 100 lamellarer Fünfling in 700facher Vergrösserung. Die bei der äusserst geringen Dicke des Krystalles noch beträchtliche randliche

Totalreflexion weist darauf hin, dass neben  $\infty P\infty$  (100) und einer Protopyramide noch das Protoprisma auftritt. Aus den unten verzeichneten Beobachtungswerthen ergibt sich, dass Individuum II mit I nach  $P\infty$  (011), III mit II nach  $3P\infty$  (031), IV mit III nach  $P\infty$  (011) und V mit IV nach  $P\infty$  (011) verzwillingt ist. Auffallend und interessant ist es, dass bei diesem Vielling nicht P (111) als polare Begrenzung auftritt, sondern  $\frac{5}{6}P$  (556); es berechnet sich diese Form aus den Winkeln  $\eta$ ,  $\varkappa$  oder  $\vartheta$ . Durch die Gegenwart dieser Pyramide wird erzielt, dass die pyramidale Conturbegrenzung von Individuum II und III einen nur sehr schwach ausspringenden Winkel ( $178^{\circ} 16'$ ) besitzt, also einer Geraden sehr nahe kommt; hierdurch wird aber eine sehr weitgehende Annäherung an hexagonale Umgrenzung gewonnen. Bei dem Auftreten von P (111) würde, wie bei Fig. 44 b, ein ausspringender Winkel von  $169^{\circ} 9'$  entstehen. Sowohl die Form  $\frac{5}{6}P$  (556), als die beim vorigen Vielling auftretende Form  $\frac{3}{8}P$  (335) sind am natürlichen Rutil noch nicht beobachtet worden. Fig. 45 a ist, unter Ersatz der treppenartigen Contur von Individuum IV durch  $\frac{5}{6}P$ , nach demselben Princip entworfen wie Fig. 44 a. Man findet bei ihr die Angabe der Symbole und der berechneten Winkelwerthe. — Wenn die Zwillingbildung sich noch weiter fortgesetzt hätte, derart, dass mit Individuum V ein VI. nach  $3P\infty$  und mit diesem ein VII. nach  $P\infty$  verwachsen wären, wenn ferner hierbei sämtliche einspringende Winkel zwischen den Prismenflächen benachbarter Individuen durch Substanzausfüllung zum Verschwinden gebracht wären, so würde ein Siebenling entstehen, wie ihn Fig. 45 b darstellt. Die eigentlichen Zwillingnähte sind ausgezogen, die beim Zusammentreffen von VII und I entstehende Verwachsungsnäht punktiert. Die Annäherung an hexagonale Umgrenzung ist hier schon eine grössere als bei Fig. 44 b.

Gefunden wurde:

Auslöschungswinkel	Beobachtet:	Berechnet:
zwischen Ind. I : II	$24\frac{2}{5}^{\circ}$	$24^{\circ} 25'$
II : III	35	35 16
III : IV	$24\frac{1}{5}$	24 25
I : IV	$5\frac{1}{2}$	5 54
IV : V	$24\frac{1}{5}$	24 25
V : I	$18\frac{1}{2}$	18 31

	Beobachtet:	Berechnet:
Winkel $\alpha$	57°	57° 12½′
$\beta$	30½	29 50½
$\gamma$	29½	29 50½
$\delta$	114½	114 25
$\varepsilon$	57	57 12½
$\zeta$	72	72 9
$\eta$	62	61 46
$\vartheta$	122	122 3 (Fig. 45 b)
$\iota$	178½	178 16
$\kappa$	62½	61 46

Nach analogem Princip gebaut wie der eben behandelte Fünfling ist der nach 100 lamellare Rutilsechsling Fig. 46 mit seiner radiären Anordnung der Individuen. Bei ihm ist I mit II nach  $P\infty$  (011), III mit II nach  $3P\infty$  (031), IV mit III nach  $P\infty$  (011), V mit IV nach  $3P\infty$  (031) und VI mit V nach  $P\infty$  (011) verzwillingt; es findet mithin ein alternirendes Auftreten der beiden Zwillingsgesetze statt, und die Auslöschungsrichtungen benachbarter Individuen bilden abwechselnd Winkel von 24° 25′ und 35° 16′. Wie beim vorigen Krystall tritt auch hier die Pyramide  $\frac{5}{6}P$  (556) auf, wobei deren positive durch die negativen Flächen vollständig verdrängt werden. An der Grenze der Nachbarindividuen stossen die entsprechenden Pyramidenflächen zusammen, so dass das Protoprisma und mithin auch einspringende Winkel nicht zur Entwicklung kommen. In Fig. 46 a — 2 Zwillingsnähte sind hier im Vergleich zu 46 parallel zu sich verschoben, bis sie mit den übrigen in einem Punkte sich treffen — findet man die berechneten Winkelwerthe angegeben; sie stimmen mit den unten folgenden Beobachtungswerthen genügend überein. Wenn die Verzwilligung in der angegebenen Weise (abwechselnd nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ ) bis zur ringförmigen Schliessung weitergegangen wäre, so würde ein Zwölfling entstehen, wie ihn Fig. 46 b darstellt. Während nach dem Bauschema jedes Individuum mit seinen beiden Nachbarn nach  $P\infty$  und  $3P\infty$  verzwillingt ist, sind selbstverständlich hiervon die am Ringschluss befindlichen Individuen XII und I ausgenommen, die nur einseitig, aber nicht unter einander in Zwillingsstellung stehen. Ihre Verwachsungsnah ist punktirt. Der Winkel zwischen den einzelnen Zwillingsnähten beträgt 29° 50½′. Da das Zwölffache dieses Werthes noch um 1° 54′

unter  $360^\circ$  zurückbleibt, so ergibt sich nach Ausfüllung dieses kleinen einspringenden Winkels als Werth für die Centriwinkel von I und XII  $30^\circ 47\frac{1}{2}'$ . Der Umriss eines derartigen Zwölflings im deuteroprismatischen Durchschnitt kommt einem regelmässigen Hexagon sehr nahe, da jede Seite desselben nur eine geringe Knickung ( $1^\circ 44'$ ) in der Mitte besitzt und die Winkel einen Werth von  $122^\circ 3'$  aufweisen, mit Ausnahme des beim Verwachsen von I und XII entstehenden Winkels von  $120^\circ 9'$ .

Gefunden wurde:

Winkel der Auslöschungs- richtung zwischen Ind.	I : II	Beobachtet:	Berechnet:
	I : II	$24\frac{1}{2}^\circ$	$24^\circ 25'$
	II : III	$34\frac{7}{8}$	35 16
	III : IV	$24\frac{1}{3}$	24 25
	IV : V	$35\frac{1}{2}$	35 16
	V : VI	25	24 25
	VI : I	$35\frac{1}{2}$	36 13 (C. W. $53^\circ 47'$ )
	I : III	$30\frac{1}{2}$	30 19
	I : IV	$5\frac{1}{2}$	5 54
	II : V	5	4 57
	III : VI	6	5 54
Winkel $\alpha$		$57\frac{3}{4}$	$57 12\frac{1}{2}$
$\beta$		30	$29 50\frac{1}{2}$
$\gamma$		30	$29 50\frac{1}{2}$
$\delta$		$30\frac{1}{2}$	$29 50\frac{1}{2}$
$\varepsilon$		30	$29 50\frac{1}{2}$
$\zeta$		$56\frac{7}{8}$	$57 12\frac{1}{2}$
$\eta$		$125\frac{1}{2}$	126 13
$\mu$		$62\frac{1}{2}$	61 46
$\nu$		122	122 3
$\xi$		179	178 16
$\omicron$		$121\frac{3}{4}$	122 3
$\pi$		$177\frac{3}{4}$	178 16
$\rho$		$120\frac{1}{2}$	122 3
$\sigma$		$62\frac{1}{2}$	61 46

Die letzten 3 interessanten Rutilviellinge unterscheiden sich wesentlich von den gewöhnlichen, ringförmig geschlossenen Sechslingen des natürlichen Rutils, die als Wendezwillinge des ersten Gesetzes nicht Zwillinge höheren Grades sind. Die Annäherung an regelmässig hexagonale Umgrenzung ist bei ihnen nicht so gross wie z. B. hier bei Fig. 46.

Ein gleichzeitiges Auftreten der beiden Zwillingsgesetze

am natürlichen Rutil ist von HESSENBERG<sup>1</sup> und JEREMEJEV (l. c. p. 546) beobachtet worden.

Bevor wir den Rutil verlassen, möge noch kurz darauf hingewiesen werden, dass neben den vielgestaltigen Zwillingungsverwachsungen auch Parallelverwachsungen nicht fehlen. In den Fig. 42 und 43 sind 2 Beispiele dieser Art wiedergegeben. Es sind je 2 Zwillinge des zweiten Gesetzes mit ihren (010)-Flächen verwachsen. Im zweiten Falle ist die Verwachsung zufällig in der Weise vor sich gegangen, dass die Zwillingnaht des einen Zwillinges genau in die Fortsetzung derjenigen des anderen fällt.

### 3. Anatas.

Die in den Versuchen bei relativ niedriger Temperatur erhaltenen Kryställchen besitzen, in ihrer Gesamtheit makroskopisch betrachtet, einen Stich ins Gelbliche, stark diamantartigen Glanz; u. d. M. erweisen sie sich als farblose, steile Doppelpyramiden des quadratischen Systems. Sie besitzen starke Doppelbrechung und demzufolge noch bei sehr kleinen Dimensionen lebhaft polarisationsfarbene, ferner einen hohen Brechungsexponent (grösser als bei den Rhomboëdern des Titannatriumphosphats), mithin auch eine starke Totalreflexion. Der pyramidale Habitus der Kryställchen bringt es mit sich, dass die Totalreflexion in höherem Maasse sich bemerklich macht, als bei den tafelförmigen Rutilindividuen.

Liegt, was häufig der Fall, eine Pyramide mit einem ihrer Flächenpaare parallel dem Objectträger (Fig. 53), dann lässt sich der wahre Spitzenwinkel des gleichschenkligen Dreiecks messen. Das Mittel zahlreicher Messungen ergab den Werth  $40\frac{1}{2}^{\circ}$ ; dieser stimmt sehr genau mit dem des Spitzenwinkels am gleichschenkligen Dreieck der Anatasgrundpyramide überein, welcher sich aus dem  $136^{\circ} 37'$  betragenden Randkantenwinkel zu  $40^{\circ} 34'$  berechnet. Liegen andererseits Krystalle derart, dass eine Nebenaxe parallel dem Objectträger geht, dass mithin 2 übereinander gelegene Polkanten sich in einer Geraden projicieren (Fig. 54) — diese labile Lage trifft man natürlich seltener an — dann wird sowohl

<sup>1</sup> Mineralog. Notizen V. p. 25.

der Winkel messbar, den 2 in einer Randecke zusammenstossende Polkanten bilden, als auch das Supplement hiervon, gebildet durch 2 in der Polecke sich treffende und gegenüberliegende Polkanten. Mit anderen Worten: es werden messbar der Randkantenwinkel der als Krystallfläche nicht auftretenden Deuteropyramide  $P_{\infty}(011)$  und dessen Supplement. Als Messungsmittel hat sich hierfür ergeben  $121\frac{1}{2}^{\circ}$  resp.  $58\frac{1}{2}^{\circ}$ , was ebenfalls mit den entsprechenden Anataswinkeln ( $121^{\circ} 17'$  und  $58^{\circ} 43'$ ) gut übereinstimmt.

Wenn auch schon nach Feststellung dieser krystallographischen Daten in Verbindung mit den optischen Erscheinungen kaum noch ein Zweifel herrschen konnte, dass tatsächlich Anatas vorliegt, so hielt ich in diesem Falle es doch für gerathen, auch den chemischen Nachweis zu führen, und zwar aus folgendem Grunde.

Nach WUNDER<sup>1</sup> erhält man, je nachdem Zinnsäure in schmelzendem Borax, in Phosphorsalz oder in einem Gemisch beider aufgelöst wird, dreierlei Krystalle: Im ersten Falle nadelförmige oder prismatische tetragonale Krystalle von  $\text{SnO}_2$  der rutilartigen Combination  $\infty P . \infty P_{\infty} . P$ , zuweilen nach  $P_{\infty}$  verzwilligt; im zweiten Falle tetragonale Pyramiden, deren Flächen (bei horizontaler Lage) einen Spitzenwinkel von  $40\text{--}41^{\circ}$ , im Mittel  $40^{\circ} 46'$  besitzen, so dass die Krystalle anfangs für eine dem Anatas entsprechende dimorphe Modification der  $\text{SnO}_2$  gehalten worden sind<sup>2</sup>, bis durch die chemische Analyse ihre Zusammensetzung  $\text{SnNa}_2(\text{PO}_4)_2$  erwiesen wurde<sup>3</sup>; im dritten Falle erhält man würfelähnliche Rhomboëder von  $\text{Sn}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ <sup>4</sup>, zuweilen gleichzeitig mit den tetragonalen Pyramiden. Die chemische Zusammensetzung dieser 3 Verbindungen ist durch die Analyse grösserer Mengen isolirten Materiales festgestellt worden.

Wie hieraus ersichtlich, sind sowohl die dem Rutil als

<sup>1</sup> Über den Isotrimorphismus des Zinnoxys und der Titansäure und über die Krystallformen der Zirkonerde. Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. II. p. 207. 1870. — Über die aus Glasflüssen krystallisirten Zinn- und Titanverbindungen. Ebenda Bd. IV. p. 340. 1871.

<sup>2</sup> l. c. Bd. II. p. 209.

<sup>3</sup> l. c. Bd. IV. p. 344.

<sup>4</sup> l. c. Bd. II. p. 208 und Bd. IV. p. 345.

den Rhomboëdern von  $Ti_2Na(PO_4)_3$  entsprechenden isomorphen Sn-Verbindungen künstlich dargestellt worden; dagegen ist es nicht gelungen, zu der in tetragonalen, völlig Anatas-ähnlichen Pyramiden krystallisirenden Verbindung  $SnNa_2(PO_4)_2$  die entsprechende isomorphe Ti-Verbindung zu erhalten, obgleich darauf hin zielende Versuche unternommen worden sind<sup>1</sup>. Somit war es denn nicht ausgeschlossen, dass diese Verbindung in den von mir erhaltenen tetragonalen Pyramiden vorliegt. Zur Entscheidung der Frage wurden folgende Versuche ausgeführt.

Man schliesst in einer Sodaperle am Platindraht eine Menge des isolirten und von allem Phosphorsalz vollständig gereinigten Materiales auf, löst die Schmelze in ein paar Tropfen Wasser, filtrirt nach mikrochemischen Methoden das ausgeschiedene saure titansaure Natron ab und prüft das Filtrat, in welchem, wenn die Krystalle phosphorsäurehaltig sind, sich diese Säure unbedingt finden muss, sowohl mit molybdänsaurem Ammon als Magnesiummischung. In beiden Fällen traten die u. d. M. zu verfolgenden charakteristischen Phosphorsäurereactionen auch nicht einmal spurenhaltig auf. Der gleiche Versuch wurde mit demselben Resultat auch mit den unten zu erwähnenden Krystallskeletten ausgeführt. Wenn man andererseits denselben Versuchsgang mit nur einem winzigen Rhomboëderchen der Verbindung  $Ti_2Na(PO_4)_3$  ausführt, so werden sehr intensive mikrochemische Reactionen auf  $P_2O_5$  erhalten. Ferner wurde von dem isolirten Pyramidenmaterial ein Theil mit chemisch reinem  $K_2CO_3$  am Platindraht aufgeschlossen, die Schmelze in  $H_2O$  gelöst, und mit dem vom sauren titansauren Kali geschiedenen Filtrate mikrochemische Reactionen auf Na ausgeführt. Weder mit Uranacetat, noch Platinchlorid, noch Kieselfluorwasserstoffsäure wurden die charakteristischen Krystalle der entsprechenden Natriumsalze, sondern nur die Kaliumverbindungen erhalten.

Somit ist denn bewiesen, dass die fraglichen Pyramiden nicht die mit  $SnNa_2(PO_4)_2$  isomorphe Ti-Verbindung darstellen, sondern frei sind von  $P_2O_5$  und  $Na_2O$ ; es bleibt also nur die Titansäure übrig, welche in den Krystallen nach be-

<sup>1</sup> l. c. Bd. IV. p. 349.

kannten Methoden sehr leicht qualitativ nachgewiesen werden kann<sup>1</sup>. Mit diesem Resultate stimmt durchaus auch das Verhalten der Pyramiden gegenüber den Säuren überein. Wie oben angegeben worden ist, werden die Rhomboëder der Verbindung  $Ti_2Na(PO_4)_3$  von concentrirter heisser  $H_2SO_4$  schwer, von  $HFl + HCl$  jedoch sehr leicht gelöst. Allen Erwartungen nach muss die titanärmere und natronreichere Verbindung  $TiNa_2(PO_4)_2$  genannten Säuren noch weniger Widerstand leisten. Unsere Pyramiden sind jedoch auch in heisser  $HFl + HCl$  vollkommen unlöslich; sie zeigten nach 10stündiger Behandlung nicht die kleinste, mikroskopisch wahrnehmbare Anätzung, verhalten sich also vollkommen wie Anatas.

Sofern die Phosphorsalzperle nicht zu stark übersättigt gewesen ist, erhält man die Anataspyramiden in modellartiger, tadelloser Schärfe. Sie kommen sowohl vollkommen ebenmässig (Fig. 47), als auch in verzerrten Formen (Fig. 48) vor; letzteres ist in mehr oder minder beträchtlichem Grade naturgemäss das häufigere. Was die Grösse betrifft, so habe ich tadellose Krystalle bis zu einer Hauptaxenlänge von 0,1 mm im Maximum erhalten. Wie in der Natur der Rutil in grösseren Individuen vorkommt als der Anatas, so geschieht es auch bei der künstlichen Darstellung. Es gelingt hier viel leichter, grössere gut ausgebildete Rutil- als Anatastrystalle zu gewinnen. Bei der Bildung des letzteren entwickeln sich ungemein viele Krystallisationscentren, so dass gewöhnlich

---

<sup>1</sup> Nachweis mit  $H_2O_2$ . — Es sei gestattet, hier auf die interessante Arbeit von L. Lévy: Contribution à l'étude du titane (Ann. d. chim. et d. phys. 6 sér. t. XXV. p. 433—519. 1892) hinzuweisen, in welcher — abgesehen von einer Anzahl dargestellter organischer Verbindungen des Titans — den Mineralogen insbesondere die aufgefundenen neuen qualitativen Nachweise für Titan interessiren. Der Verf. hat die Reactionen des Titan zu Alkaloiden und Phenolen studirt und, was besonders werthvoll, mit denjenigen Reactionen verglichen, welche mit denselben Reagentien die Niobsäure, Tantsäure, Zinnsäure, Arsensäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure, Antimonoxyd und Wismuthoxyd geben (die Farbenreactionen sind tabellarisch geordnet). Hierdurch wird es möglich, die genannten Verbindungen leicht nachzuweisen, auch wenn sie in einem Untersuchungsobject zusammen vorkommen, wie dies z. Th. in manchen Mineralien geschieht. Für Titansäure ist Morphin und Brucin, für Niobsäure Brucin und Codein, für Tantsäure Brucin ein höchst scharfes Reagens.

wohl zahllose, aber nur kleine Individuen entstehen. Ist die Perle mit  $\text{TiO}_2$  stark übersättigt, dann erhält man wohl Individuen bis zu 1 mm Länge; dieselben sind aber in Folge zu schnellen Wachsthums immer skelettförmig ausgebildet. Es wird voraussichtlich nur noch gewisser Vorsichtsmaassregeln beim Krystallisationsprocess bedürfen, um auch grössere Anatakrystalle in tadelloser Gestaltung zu erhalten.

Eine grosse Stabilität giebt sich, im Gegensatz zum Rutil, im Habitus kund. Derselbe ist ausnahmslos spitzpyramidal, und zwar ist es die Grundpyramide, welche durchaus typenbedingend auftritt. Von äusserst seltenen Ausnahmen abgesehen, erscheint diese Form stets allein. Jene Ausnahmen beziehen sich auf die Beobachtung des untergeordneten Auftretens der Basis; dies kam aber unter Tausenden von Individuen nur einigemal vor. Prismenflächen kommen nicht vor; manche Krystalle mit scheinbar prismatischem Habitus erweisen sich zufolge der optischen Untersuchung stets als verzerrte Zwillinge in besonderer Lagerung, worüber das Nähere weiter unten folgt. Bei anfänglicher Durchmusterung könnte man in manchen Fällen versucht sein, das Vorkommen einer stumpferen Pyramide erster Ordnung zu constatiren. Dies würde jedoch auf Täuschung beruhen. Es grenzt nämlich bei manchen Lagerungen der Krystalle das durch Totalreflexion dunkle Feld so scharf vom hellen ab, dass man den Eindruck gewinnen kann, als verlaufe an der Grenze beider eine Kante (parallel der Pyramidenrandkante), als besässen andererseits die Polkanten eine Knickung. Combinirte Untersuchung im durchfallenden und reflectirten Lichte, genaues Verfolgen der geneigten Polkanten durch Tubussenkung, alles bei starken Vergrösserungen ausgeführt, hat stets zu dem Resultate geführt, dass ausser der Grundpyramide  $P(111)$  keine anderen pyramidalen Formen vorkommen.

Häufig findet es statt, dass die Krystalle nach der Hauptaxe treppenförmig verlängert sind infolge abwechselnden Auftretens je zweier in einer Mittelkante zusammentreffender Pyramidenflächen (Fig. 49). Selten dagegen ist es, dass ein analoger Vorgang — alternirende Gegenwart je zweier in einer Polkante zusammenstossender Pyramidenflächen — zu Gestalten wie Fig. 50 führt. Nur selten auch kommen

parallele Verwachsungen vor, für die Fig. 51<sup>1</sup> ein Beispiel liefert, woselbst 3 Krystalle mit parallelen Pyramidenflächen verwachsen sind.

Einschlüsse von Gas oder Glas beobachtet man selten. In Fig. 52 ist ein Beispiel wiedergegeben mit zum basischen Querschnitt symmetrischer Anordnung von Gaseinschlüssen. In Betreff der Seltenheit dieser Gäste ist jedoch zu bedenken, dass die Umstände für eine Wahrnehmung derselben hier nicht so günstig liegen wie bei dem Rutil, da bei der geneigten Lage der Pyramidenflächen die Totalreflexion immer einen viel grösseren Theil der Krystalle verdunkelt und somit die Beobachtung der Einschlüsse hindert, als bei den tafelförmigen Rutilindividuen. Übrigens kann man auch hier wahrnehmen, dass die bei verschiedenen Darstellungsacten erhaltenen Anatastrystalle oft äusserst arm, zuweilen etwas reichlicher an Einschlüssen sind.

Die Totalreflexion bewirkt noch Erscheinungen, welche bei ungenügender Beobachtung auch zu Täuschungen würden Veranlassung geben können. Liegen die Krystalle mit einem Flächenpaare parallel dem Objectträger, so erscheint der Raum innerhalb der Projection des basischen Querschnittes hell, alles andere dunkel (Fig. 53), und das helle Feld zeigt die geforderte Auslöschung parallel der Hauptaxe. Liegen aber die Krystalle so, dass zwei in einer Mittelecke zusammenstossende Polkanten sich in einer Geraden projectiren, und eine der Kanten parallel dem Objectträger geht, dann treten optische Erscheinungen ein, welche an Zwillinge erinnern. Man gewahrt innerhalb der dunklen Umrandung ein helles Feld, wie es Fig. 54 angiebt. Dies zeigt aber keine einheitliche Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols, sondern die durch die Polkante getheilten Hälften löschen unter einem Winkel von ca. 11—12° symmetrisch zu jener aus. Haben die Krystalle im Vergleich zu dieser letzten Lage eine geneigte Stellung, ohne die erstere, obige zu erreichen, dann nimmt man noch ähnliche Phänomene wahr, nur dass andere Auslöschungswinkel

<sup>1</sup> Während in den Fig. 47—50 die durch Totalreflexion hervorgerufene Dunkelung weggelassen worden ist, wurde sie von Fig. 51 an in die Zeichnung aufgenommen.

messbar werden und deren Symmetrie zur Polkantenprojection verloren gegangen ist. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt wohl darin, dass die aus dem hellen Feld austretenden Lichtstrahlen vorher im Innern des Krystalls mehrfache Reflexionen erlitten haben.

Bei schneller Ausscheidung der Titansäure in Gestalt des Anatases aus dem Phosphorsalz, insbesondere aus stark übersättigten Perlen, entstehen Krystallskelette. Diese stellen meistens, weil das intensivste Wachsthum in Richtung der schärfsten Ecken, also in Richtung der Hauptaxe stattfindet, säulenförmige Gebilde dar, die bis 1 mm lang werden und an den beiden Enden der Hauptaxe die Pyramidenflächen in scharfer Ausbildung zeigen, während die Längsconturen durch häufiges Ein- und Auspringen der Kanten — infolge abwechselnden Auftretens oberer und unterer Pyramidenflächen — ein gekerbtes Aussehen besitzen. Viele dieser Skelette sind schlank, an jeder Stelle von ungefähr gleichem Querdurchmesser (Fig. 55); bei anderen nimmt derselbe von der Mitte aus nach beiden Enden mehr und mehr ab, so dass spitzkeilförmige Gestalten entstehen. Nebenbei kommen aber auch viele Formen vor, bei denen diese Regelmässigkeit weniger ausgeprägt ist, indem der Querdurchmesser an verschiedenen Stellen zu- und abnimmt. Im Verlauf der Hauptaxe bemerkt man eine Art Strang, welcher sich immer deutlich von seiner Nachbarschaft abhebt und entweder dunkler ist als diese — wenn seine Oberflächenbeschaffenheit uneben und daher Totalreflexion eintritt — oder heller, wenn das Gegentheil der Fall. Die Erscheinung des Stranges wird dadurch hervorgerufen, dass längs seines Verlaufes die Dicke des skelettförmigen Gebildes eine grössere ist als seitlich davon.

Diese häufig bei Operationen auftretenden, eben beschriebenen Krystallskelette stellen ungefähr ein Mittelglied dar, mit dem zwei Extreme, einerseits die tadellos ausgebildeten Pyramiden, andererseits höchst unregelmässig gestaltete Gerippe durch Übergänge verbunden sind. Bei manchen in ihrer Contur ganz gut ausgeprägten Pyramiden bemerkt man, dass nur ein Theil des Krystalles glatte, der andere dagegen unebene chagrinartige Flächenbeschaffenheit besitzt. In Fig. 56 liegt ein Beispiel vor, bei welchem der Krystall, da das

Wachsthum in Richtung der nach vorn gehenden Nebenaxe ein unvollkommenes gewesen, einen nach der Haupt- und anderen Nebenaxe tafelförmigen Habitus erhielt. Die chagrinaire Oberfläche bemerkt man in der Mitte der Figur. Wieder andere Pyramiden erscheinen in ihrer ganzen Ausdehnung dunkel: sie haben durchgehends rauhe Flächenbeschaffenheit, wodurch zu verstärkter Totalreflexion Veranlassung gegeben wird. Selten ist die Skelettbildung in der Weise vor sich gegangen, dass nur Theile des pyramidalen Krystalles, und zwar die Nachbarschaft von Pol- und Randecken ausgebildet ist. Für diese ruinenartigen Wachstumsformen liefern Fig. 57 und 58 Beispiele. Dem Individuum Fig. 59 hat ursprünglich ein Fig. 58 analoges Skelett zu Grunde gelegen; der Raum des einspringenden Winkels des letzteren ist bei später erfolgtem langsamerem Wachsthum durch Krystallsubstanz ausgefüllt worden.

Wenn auch in den meisten Fällen der Anatas-Skelettbildung das Wachsthum in Richtung der Hauptaxe bevorzugt wird, was ja das Natürliche ist, da in der Nachbarschaft der schärferen Polecken der stärkere Diffusionsstrom, mithin das intensivste Wachsthumstreben herrscht, so werden doch auch Fälle beobachtet, in denen das Wachsthum nach einer Nebenaxe vorherrscht. Dabei kommt es denn gar nicht selten vor, dass nur der eine Ast der Nebenaxe die Rolle der Wachsthumaxe spielt. Letzteres ist z. B. bei dem Krystallskelett Fig. 60 der Fall, bei welchem die beiden parallel der Nebenaxe verlaufenden Theile nur einseitig von dem parallel  $\overset{!}{c}$  gehenden Aste absetzen. In Fig. 61 spielt eine der Nebenaxen die Rolle eines axialen, im Wachsthum bevorzugten Stranges, von dem aus sich nach der  $\overset{!}{c}$ -Axe gestreckte Ausläufer entwickeln; es erinnern diese Gebilde an die bekannten Skelette von Magnetit, Olivin etc. Für extrem unregelmässige Bildungen mag Fig. 62 als Beispiel dienen. Der schmale, links gelegene, dunkle Streifen ( $// \overset{!}{c}$ ) bildet gewissermaassen die Axe, von welcher aus nach links nur ein ganz verschwindender Substanzansatz erfolgte, während nach rechts hin das Hauptwachsthum vor sich ging, bis schliesslich nach oben hin, durch Aussendung dünner säulenförmiger Äste  $// \overset{!}{c}$ , das sonst bevorzugte Wachsthum parallel der Hauptaxe wieder

zur Geltung gebracht wurde. Alle diese Skelette, wie Fig. 60—62, haben einen tafelfartigen Habitus parallel der Haupt- und einer Nebenaxe. Dass nach alledem diese skelettförmigen Bildungen eine grosse Mannigfaltigkeit in ihrer äusseren Erscheinungsweise darbieten, braucht wohl kaum noch besonders betont zu werden. Da diese Wachstumsformen innerhalb ihrer Conturen keine glatte, sondern rauhe Oberfläche besitzen, hervorgerufen durch zahllose winzige, verschieden orientirte Krystallflächen, von deren Existenz man sich mit Hilfe der Immersionssysteme überzeugen kann, so macht sich bei ihnen die Totalreflexion auch in ganz besonderem Maasse geltend. Man gewahrt zahlreiche winzige helle Felderchen mit dunklen abwechselnd, wie es die Figuren nur angenähert veranschaulichen. Im polarisirten Lichte zeigen natürlich nur die hellen Felder die sehr lebhaften Interferenzfarben.

Ganz besonderes Interesse verdient der künstliche Anatas noch deswegen, weil er in Zwillingen auftritt, und zwar sind nicht weniger als drei Gesetze erkannt worden, nach denen die Verwachsung geschieht. Zwillinge hat man am natürlichen Anatas bekanntlich noch nicht beobachtet. Die Gesetze sind folgende:

1. Zwillinge nach  $P\infty(011)$ . Sie sind leicht erkenntlich daran, dass in ihrer Projection zwei parallele Polkanten auftreten (die ihrerseits // der Zwillingsebene gehen), ferner, bei günstiger Lage, an der Grösse des einspringenden Winkels. Die Fig. 63 und 64 stellen zunächst schiefe Projectionen von nach diesem Gesetze verzwilligten Anataskrystallen dar. Bei Fig. 63 ist Zwillingsebene =  $0\bar{1}1$ , die Individuen sind nach der Zwillingssaxe wenig verkürzt; bei Fig. 64 ist Zwillingsebene =  $011$ , und die Verkürzung der Individuen nach der Zwillingssaxe ist eine grössere. Letzterer Fall wird häufiger beobachtet als der erstere. Die Hauptaxen bilden einen Winkel von  $58^{\circ} 44'$  (bei  $a : c = 1 : 1,777$ ). Der einspringende Winkel  $\alpha$  zwischen den in der Zwillingfläche zusammenstossenden 2 Polkanten der beiden Pyramiden berechnet sich zu  $117^{\circ} 28'$ . Er projicirt sich in seiner wahren Grösse, wenn die Individuen mit ihren Hauptaxen parallel zum Objectträger liegen. In einem speciellen Falle wurde gemessen  $117^{\circ}$ . In dieser Lage trifft man jedoch die Zwill-

linge im Präparat nur selten an, da sie weniger stabil ist, insbesondere bei ungleicher Grössenentwicklung der verwachsenen Individuen. Häufiger liegen sie so, dass eine Pyramidenfläche des einen Individuums nebst Gegenfläche genau oder annähernd parallel dem Objectglas geht.

In den Fig. 65—70 findet man Beispiele von Anataszwillingen nach  $P_{\infty}$ , wie sie sich im Präparate zeigen. Die Art der figürlichen Darstellung ist eine Combination der Erscheinungsweise der Zwillinge im durchfallenden und reflectirten Lichte. Wollte man sich auf die Beobachtung im ersteren beschränken, so würde man sicher Täuschungen ausgesetzt sein, da, wie schon an anderer Stelle bemerkt, die Abgrenzung der durch Totalreflexion dunklen Partien gegenüber den hellen oft den Eindruck eines Kantenverlaufes hervorrufft. Ob im speciellen Falle thatsächlich eine Kante vorhanden ist oder nicht, wird sicher durch die Beobachtung im reflectirten Lichte entschieden.

Bei dem Anataszwillig Fig. 65 sind beide Individuen verzerrt, entsprechend Fig. 48. Individuum I ist nach der Zwillingsaxe weniger verkürzt als II, so dass man in der rechten Hälfte von I durch dies Individuum allein blickt; infolge dessen gewahrt man auch zwischen gekreuzten Nicols bei Individuum I parallel der langen Contur-Polkante (zwischen dieser und dem Verlaufe der punktirten Linie) einen Streifen, welcher normale Auslöschung (in Richtung des beigetzten Kreuzes) zeigt, während in dem links davon gelegenen Theile des hellen Feldes, woselbst die beiden Individuen über einander liegen, wohl Polarisationsfarben zu erkennen sind, aber keine Auslöschung in irgend welchem Azimuth eintritt. Bei dem sichtbaren Theile von Individuum II ist die Totalreflexion vollständig, Polarisationsfarben sind daher nicht wahrnehmbar. Die Lage des Zwillings im Präparat entspricht fast genau der Krystallstellung bei der gebräuchlichen schiefen Projection, stimmt daher fast völlig mit Fig. 64 überein. Der einspringende Winkel (in der Projection der Fig. 65) wurde gemessen zu  $112^{\circ}$ .

Fig. 66 stellt einen Durchkreuzungszwillig nach  $P_{\infty}$  (011) dar, der beinahe dieselbe Lage wie der Contactzwillig Fig. 65 hat. Individuum I ist stark vorherrschend und verzerrt. In-

nerhalb des farblosen Feldes zeigen sich wohl Polarisationsfarben, aber nach keiner Richtung hin Auslöschung. Die vorspringenden Ecken lassen Spuren von Doppelbrechung und normale Auslöschung erkennen.

In den Fig. 67 und 68 sind zwei weitere Beispiele von Anataszwillingen des vorliegenden Gesetzes wiedergegeben, welche so gelegen sind, dass man nahezu senkrecht auf eine Pyramidenfläche des Individuums I blickt. Dadurch wird das andere Individuum derart verdeckt, dass im einen Falle nur eine Spitze, im anderen wenig mehr sichtbar bleibt. Bei Fig. 67 besitzen beide Individuen gleiche Entwicklung, was sich dadurch documentirt, dass an keiner Stelle des von Totalreflexion freien Feldes eine Auslöschung bei irgend welchem Azimuth eintritt; es muss also überall eine Deckung von Individuum I und II stattfinden. Man gewahrt streifenweise verschiedene Polarisationsfarben, wobei die Streifen in ihrer Längsrichtung parallel den längeren Contur-Polkanten gehen. Die untere steile Begrenzung von Individuum I wird bewirkt durch die Verdrängung der Pyramidenfläche  $1\bar{1}\bar{1}$  durch  $11\bar{1}$ . Bei Fig. 68 erscheint zwischen dem Verlaufe der punktirten Linie und der rechts von ihr gelegenen parallelen Polkante ein Streifen, der im polarisirten Lichte Auslöschung in der normalen Richtung (Kreuzesarme) erkennen lässt, während eine solche dem linken Theile des farblosen Feldes fehlt; daraus geht hervor, dass das rückwärts gelegene Individuum II in seiner Ausdehnung nur bis zum Verlaufe jener punktirten Linie reicht. Der einspringende Winkel bei Fig. 67 wurde zu ca.  $105^\circ$  gemessen.

Liegen die Zwillinge mit ihrer Verwachsungsebene parallel der Projectionsebene (dem Objectträger), so wird kein einspringender Winkel sichtbar (Fig. 69). Das eine Individuum ist vom anderen vollständig verdeckt. Die Zwillingnatur so gelegener, scheinbar prismatischer Anatase macht sich, abgesehen von ihrer auffallenden polaren Umgrenzung, dadurch bemerklich, dass zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschung stattfindet, sondern in jedem Azimuth streifenweise verschiedene Polarisationsfarben erkennbar werden. Die Streifen gehen parallel der langen, in der Mitte der Figur verlaufenden Polkante.

Zuweilen ist der Grössenunterschied der beiden verzwillingten Individuen sehr bedeutend; hierfür findet sich in Fig. 70 ein Beispiel. Bei dem dargestellten Krystall fungirt  $\bar{1}01$  als Zwillingsene. Der einspringende Winkel wurde zu ca.  $105^\circ$  gemessen.

2. Zwillinge nach P (111). Die nach diesem Gesetze gebauten Zwillinge, deren schiefe Projection in Fig. 71 vorliegt, besitzen der Rechnung zufolge einen einspringenden Flächenwinkel ( $111 : \underline{111}$ ) von  $86^\circ 47\frac{1}{2}'$ . Derselbe projicirt sich in seinem wahren Werthe, wenn die Hauptaxen der Individuen parallel der Projectionsebene gehen; bei Fig. 73 wurde  $86^\circ$  gemessen. Liegen die im Präparat eingebetteten Zwillinge mit dem Flächenpaar  $\bar{1}11/\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  resp.  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}/\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  parallel dem Objectträger (der Projectionsebene) — absolut genau kann dies nicht stattfinden, da die Flächen  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  und  $\underline{111}$  nicht in einer Ebene liegen, sondern eine ganz geringe gegenseitige Neigung besitzen, die aber bei der angegebenen Lage mikroskopisch nicht zur Beobachtung kommen kann — dann bilden die vorderen Polkanten (p und  $\underline{p}$ , Fig. 71) die Contur des einspringenden Winkels. Die Messung desselben muss einen grösseren Werth ergeben, als der Neigung der Flächen  $111 : \underline{111}$  zukommt. Es wurde in einem derartigen Falle (Fig. 72) gemessen  $100^\circ$ . Bei einer solchen Lage befinden sich die Polecken der beiden Individuen in gleicher Höhe, d. h. in einer zur Projectionsebene parallelen Ebene. Bei den Zwillingen des ersten Gesetzes liegen dagegen, wenn auch hier je ein Paar von Pyramidenflächen des einen Individuums parallel dem Objectträger geht, die Polecken in verschiedener Höhe, in einer zur Projectionsebene geneigten Ebene. Man kann sich von dem einen oder anderen Verhältniss durch den Gebrauch der Mikrometerschraube leicht überzeugen. Abgesehen von diesem Moment und dem Werthe des einspringenden Winkels liefert ein gutes Hilfsmittel zur richtigen Deutung des vorliegenden Verwachsungsgesetzes bei den günstig gelegenen mikroskopischen Zwillingen die Grösse des Winkels, welchen die beiden Hauptaxen-Auslöschungsrichtungen einschliessen. Derselbe berechnet sich zu  $43^\circ 23\frac{1}{2}'$ ; in den durch die Fig. 72—74 wiedergegebenen Beispielen wurde gemessen  $42\frac{1}{2}^\circ$ ,  $43\frac{3}{4}^\circ$ ,  $43^\circ$ . Der Zwilling Fig. 75 hat

eine geneigte Lage (Hauptaxenebene nach links zur Projectionsebene geneigt, so dass Polecke von II höher als die von I liegt); für besagten Winkel findet man hier nur noch den Werth von ca.  $37^\circ$ .

Die Fig. 73—75 stellen zu gleicher Zeit Beispiele dafür dar, dass die Zwillinge mehr oder minder — gleichwie die Einzelindividuen — skelettförmig ausgebildet sein können. Jene drei Beispiele stammen von ein und demselben Versuche her, bei welchem der Anatas infolge schnellen Wachstums in unvollständig ausgebildeten Individuen erhalten worden ist.

3. Zwillinge nach  $\frac{1}{2}$ P (112). Die nach diesem Gesetze gebauten Zwillinge unterscheiden sich von den vorhergehenden zunächst durch die Grösse des Neigungswinkels von  $111 : \underline{111} = 120^\circ 25'$  (Fig. 76 = schiefe Projection) und die Grösse des Hauptaxen- (Auslöschungs-) Winkels der beiden Individuen:  $\underline{\dot{c}} : \underline{\dot{c}} = 77^\circ 1\frac{1}{2}'$ . Beide Winkel werden bei den mikroskopischen Zwillingen in ihrem wahren Werthe messbar, wenn die Ebene der beiden Hauptaxen parallel dem Objectträger geht. Bei dem Krystall Fig. 78, der so gelegen, dass seine Hauptaxenebene zur Projectionsebene eine nur sehr schwache Neigung (nach links und unten) besitzt, wurde gemessen  $\underline{\dot{c}} : \underline{\dot{c}} = 76\frac{1}{2}^\circ$ . Der Winkel der beiden Polkanten, welche die Contur des einspringenden Winkels bilden, wurde ebenda gemessen zu  $128\frac{1}{2}^\circ$ , derjenige der benachbarten, innerhalb der Figur sich projicirenden Polkanten  $103^\circ$ . Der Neigungswinkel der Flächen 111 und  $\underline{111}$  wird nicht genau das Mittel zwischen diesen beiden Werthen darstellen, aber davon auch nicht weit abweichen.

Während die Zwillinge nach P (zweites Gesetz) bei paralleler Lagerung ihrer Hauptaxenebene mit der Projectionsebene (= Objectträger) in ihrer Contur 2 parallele Polkanten besitzen, ist dies bei den vorliegenden Zwillingen nach  $\frac{1}{2}$ P nicht mehr der Fall. Es giebt dies ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ab.

Contactzwillinge nach  $\frac{1}{2}$ P habe ich seltener beobachtet als Durchkreuzungszwillinge. Die Contur der letzteren gleicht einem vierstrahligen Stern. Man findet in Fig. 77 die Projection eines derartigen Durchkreuzungszwillings (Zwillingsebene 112) senkrecht zur Hauptaxenebene, also parallel zur

Zwillingsene. Es kommen sowohl solche Durchkreuzungszwillinge vor, bei denen die beiden Individuen ungefähr im Gleichgewicht stehen, die also Fig. 77 mehr oder minder vollkommen gleichen, als auch solche, bei denen das eine gegenüber dem andern stark prävalirt. Für letztere Ausbildung liegt in Fig. 79 (Zwillingsene 112) ein Beispiel vor. Die oberen correspondirenden Polecken von I und II liegen in fast gleicher Höhe über der Projectionsebene; die linke Hälfte von Individuum II greift seitlich nach vorn etwas auf I über.

Im Vergleich zu der stark ausgeprägten Tendenz des Rutils, in Zwillingsgestalten aufzutreten, ist das gleiche Bestreben beim Anatas nur sehr gering entwickelt. Man gewahrt die Zwillinge des letzteren innerhalb der massenhaften Einzelindividuen immer nur ganz sporadisch. Übrigens habe ich die Beobachtung gemacht, dass die diesbezüglichen Resultate bei verschiedenen Versuchen insofern abweichend ausfallen können, als bei manchen die Zwillinge in relativ etwas grösserer Anzahl erscheinen, bei anderen dagegen vergebens gesucht werden. Was die relative Häufigkeit der nach den verschiedenen Gesetzen gebauten Zwillinge betrifft, so stehen die nach der Zwillingenaxe stark verkürzten Contactzwillinge nach  $P\infty$ , sowie die Durchkreuzungszwillinge nach  $\frac{1}{2}P$  den anderen Zwillingen entschieden voran. Dass auch zwillingenstockartige Anatasviellinge vorkommen, möge hier noch beiläufig erwähnt werden; zur mikroskopischen Untersuchung eignen sie sich nicht.

Anatas ist bisher wohl mehrfach auf künstlichem Wege dargestellt worden, aber noch nicht nach der Eingangs angegebenen Weise vermittelt des Phosphorsalzes. Wenn diese Methode bisher auch, von den Skeletten abgesehen, noch nicht Krystalle von solcher Grösse ergeben hat, dass sie goniometrisch messbar werden — es wird, wie oben erwähnt, zur Erlangung dieses Zieles nur gewisser Versuchsabänderungen bedürfen — so hat sie doch den Vorzug vor den übrigen, dass sie sehr schnell und mit Mitteln ausführbar ist, die Jedermann zur Verfügung stehen.

Rutil ist — freilich nur in nadelförmigen Individuen — mittelst Phosphorsalzes schon erhalten worden, und zwar von

EBELMEN<sup>1</sup>, welcher 1 Theil Titansäure mit 4—5 Theilen Phosphorsalz im Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte. Da diese Procedur umständlich und mangels passender Gelegenheit nicht von Jedermann unternommen werden kann, so dürften die hier niedergelegten Angaben über die leichte Rutilbildung in der Phosphorsalzperle willkommen sein, insbesondere da die Methode den Ersatz der einen Modification krystallisirter Titansäure durch die andere leicht gestattet, in kurzer Zeit ausführbar ist und den Rutil im verschiedenartigsten Habitus liefert. G. ROSE (l. c. p. 463) hat kleine prismatische Krystalle von Rutil erhalten, indem er die mit Ilmenit versetzte Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme mehrere Mal längere Zeit schmolz. Nur undeutlich erhielt er sie, als er bei analogen Versuchen die reine Titansäure benutzte. Die Anwendung von Titaneisen zur künstlichen Rutildarstellung ist nicht rathsam wegen der tiefen Färbung des erhaltenen Glasflusses, die jede Beobachtung der Krystallisationen in der Perle unmöglich macht. In der Oxydationsflamme hat ROSE die Rutilkrystalle, wie er ausdrücklich hervorhebt, nicht erhalten.

Riga, Mineral. Institut d. Polytechnikums, Juni 1893.

### Erklärung der Taf. II.

Fig. 1. Rutil, säulenförmig, mit gleichmässiger Flächenentwicklung. Comb. von  $\infty P$ .  $\infty P \infty$ .  $P$ .  $P \infty$  (110). (100). (111). (101). Verticale Combinationsstreifung. Proj.  $\perp$  110. Vergr. 250.

Fig. 2. Rutil. Comb. wie bei 1. Tafelförmig nach 100. Combinationsstreifung auf 100. Gaseinschlüsse gestreckt // der Hauptaxe. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 180.

Fig. 3. Rutil. Comb. wie bei 1; mit drei nach  $P \infty$  (011) eingeschalteten Zwillingslamellen. Tafelförmig nach 100. Grosser Unterschied in der Entwicklung der Flächen von  $P$  (111) und  $P \infty$  (101) oben und unten. 100 liegt zur Proj.-Ebene um ein Geringes nach rechts geneigt. Vergr. 260.

Fig. 4. Rutil. Comb. wie vorher. Stark verzerrt. Auf  $\infty P \infty$  und  $\infty P$  Combinationsstreifung, zwischen 100 und 110 Rundung bewirkend. 100 liegt nur schwach geneigt (nach rechts) zur Proj.-Ebene. Vergr. 180.

<sup>1</sup> Ann. d. chim. et d. phys. 3 sér. t. 33. p. 68. 1851. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. 54. p. 173. — Compt. rend. t. 32. p. 332. (Im Literaturcitāt bei BOURGEOIS: Repr. art. etc. p. 83 lese man p. 330 statt 230.)

Fig. 5. Rutil. Comb. wie vorher. Säulenförmige Entwicklung. Unten abgebrochen, oben Ausbildung verzerrt. 100 liegt geneigt zur Proj.-Ebene, ca.  $22^\circ$  nach rechts. Vergr. 450.

Fig. 6. Rutil. Comb. wie vorher. Die Fläche 101 nicht entwickelt. Die unteren Pyramidenflächen in verjüngter Ausbildung auftretend. Auf 100 und  $\bar{1}\bar{1}0$  oben Vertiefungen in Folge unvollständiger Raumauffüllung. 100 nach rechts zur Proj.-Ebene geneigt. Vergr. 170.

Fig. 7. Rutil. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty . mPm$  (100) . (110) . (111) . (101) . (h11). Die Fläche 101 ist nicht,  $10\bar{1}$  dagegen stark entwickelt. Grosser Unterschied in der Ausdehnung der unteren Pyramidenflächen. Von der ditetragonalen Pyramide ist nur eine Fläche sichtbar. 100 ist durch oscillatorische Combination mit  $\bar{1}\bar{1}0$  stark gerundet. 100 liegt zur Proj.-Ebene ein wenig nach rechts geneigt. Vergr. 170.

Fig. 8. Rutil nadelförmig. Vergr. 100.

Fig. 9. Rutil lamellar, mit ein Gasbläschen enthaltendem Glaseinschluss, der entsprechend der vorwiegenden Entwicklung des Wirths gestreckt ist. Vergr. 100.

Fig. 10. Rutil, lamellar nach 100, mit symmetrischer Anordnung je zweier Gas- und Glaseinschlüsse; letztere enthalten Gasblasen. An den Polen schief abgeschnitten in Folge einseitiger Entwicklung je eines Paares benachbarter (vorn und hinten) Pyramidenflächen. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 250.

Fig. 11. Rutil. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100) . (110) . (111). Dass  $P\infty$  (101) fehlt, ist deutlich nachweisbar. Tafelförmig nach 100. Symmetrische Anordnung der Glaseinschlüsse, welche Gasbläschen enthalten. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 200.

Fig. 12. Rutilzwilling. Z.-E.  $P\infty$  (0 $\bar{1}$ 1). Comb. wie bei Fig. 11. Die polare Begrenzung bei Ind. I nur durch ein Pyramidenflächenpaar (111 und  $\bar{1}\bar{1}1$ ) gebildet, bei II normal. Tafelförmig nach 100. Gas- und Glaseinschlüsse gestreckt nach den Hauptaxen. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 220.

Fig. 13. Rutilzwilling. Z.-E.  $P\infty$  (0 $\bar{1}$ 1). Comb. und Habitus wie bei Fig. 12. Grosser Unterschied in der Entwicklung der beiden Individuen. Nahe der Zwillingsgrenze ist eine Zwillinglamelle nach 0 $\bar{1}$ 1 eingeschaltet. Feine Combinationsstreifung auf 100. Gas- und Glaseinschluss. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 310.

Fig. 14. Rutilzwilling. Z.-E.  $P\infty$  (011). Comb.  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty$  (100) . (110) . (111) . (101). Bei Ind. I, das über die Zwillingsgrenze hinausgewachsen, fehlt 101, welches bei Ind. II vorhanden und die Pyramidenfläche  $\bar{1}\bar{1}1$  verdrängt. Auf 100 und  $\bar{1}\bar{1}0$  Combinationsstreifung. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 60.

Fig. 15. Rutilzwilling. Z.-E.  $P\infty$  (0 $\bar{1}$ 1). Comb. wie vorher.  $P\infty$  (101) fehlt bei Ind. II. Tafelförmig nach 100. Die Zwillingnaht in ihrem rechtsseitigen Verlaufe gebrochen. Durch Zusammentreffen von  $\bar{1}\bar{1}0$  und  $\bar{1}\bar{1}1$  entsteht ein sehr stumpfer einspringender Winkel von  $171\frac{1}{2}^\circ$ . Schwache Combinationsstreifung auf 100 und  $\bar{1}\bar{1}0$ . Die schärferen Linien sind Spaltrisse. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 230.

Fig. 16. Rutilzwilling. Z.-E.  $P\infty$  (0 $\bar{1}$ 1). Comb. von  $\infty P\infty . \infty P .$

P (100). (110). (111). Tafelförmig nach 100. Ind. I vorherrschend. Eine sichtbare Naht erscheint in der linken Hälfte des Ind. I als Fortsetzung der Zwillingsgrenze. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 230.

Fig. 17. Rutilzwilling. Z.-E.  $P\infty$  (011). Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty$  (100). (110). (111). (101). Tafelförmig nach 100, Ind. I in seiner rechten Hälfte in prismatischen Habitus übergehend. Starkes Vorherrschen je eines Paares von Pyramidenflächen gegenüber dem anderen. Das Grundprisma ist bei jedem Individuum nur mit 2 Flächen entwickelt; diejenigen Prismenflächen, welche an dem einspringenden Winkel würden liegen müssen, fehlen. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 400.

Fig. 18. Durchkreuzungszwilling von Rutil. Z.-E.  $P\infty$ . Mit genau symmetrischer Flächenentwicklung und symmetrisch vertheilten Gaseinschlüssen. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100). (110). (111). Tafelförmig nach 100. An allen 4 Polen nur immer je 2 benachbarte Pyramidenflächen entwickelt. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 300.

Fig. 19. Durchkreuzungszwilling von Rutil. Z.-E.  $P\infty$  (011). Comb.  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100). (110). (111). Gegenseitige Einschliessung. Auslöschungsrichtung durch die Strichelung angedeutet. Tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 500.

Fig. 20. Rutildrilling. Z.-E.  $P\infty$  (011). Ind. II und III sind nach 011 mit Ind. I verwachsen. Tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 400.

Fig. 21. Rutildrilling. Z.-E.  $P\infty$ . Die Flächen 011 und 011 fungiren als Z.-E. Tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 180.

Fig. 22. Rutildrilling nach  $P\infty$ . Es fungiren 011 und 011 als Z.-E. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100). (110). (111). Lamellar nach 100. Die mit Ind. I verzwilligten Ind. II und III sind durch starke Ausdehnung nach 100 bis zur gegenseitigen Berührung gelangt, sodass zwischen ihnen eine Verwachsungnaht entsteht. Die Lage der Auslöschungsrichtungen ist durch Kreuze bezeichnet. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 230. In Fig. 22a finden sich berechnete Winkelangaben, von denen die beobachteten nur um Minuten abweichen.

Fig. 23. Rutildrilling nach  $P\infty$ . Ind. I und II bilden einen Durchkreuzungszwilling nach  $P\infty$ ; ausserdem ist III mit I nach  $P\infty$  verwachsen. Tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 250.

Fig. 24. Rutilvierling, entstehend in Folge Durchkreuzung zweier  $P\infty$ -Contactzwillinge nach einer Fläche von 4P (441) (?). Ind. tafelförmig nach 100. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100). (110). (111). Polarbegrenzung immer nur durch 2 Pyramidenflächen bewirkt. Im Präparat liegen die Ecken a und b höher als c; d tiefer als c; e und f tiefer als d. Bei der Durchsichtigkeit der Individuen ist auch der überdeckte Theil der Kanten cf und ce sichtbar. Die Schraffirung bezweckt körperliches Hervortreten. In Fig. 24a Angabe der beobachteten Winkel. Vergr. 600.

Fig. 25. Rutilvierling nach  $P\infty$ . Mit Ind. I ist II und IV nach 011, III nach 011 verwachsen; II, III und IV sind nach 100 lamellare Individuen, welche durcheinander geschoben, nicht durchwachsen sind,

und zwar liegt Ind. II oben, IV unten, zwischen beide hindurch legt sich III. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 80.

Fig. 26. Rutilfünfling nach  $P\infty$  (0 $\bar{1}$ 1). Ind. II, III und IV im Vergleich zu I und V stark verkürzt. In V ausserdem eine Zwillinglamelle nach 011 eingeschaltet. Comb.  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty$  (100). (110). (111). (101). Tafelförmig nach 100. Zahlreiche parallel der Hauptaxe gestreckte Gas- und Glaseinschlüsse. Schwache Combinationsstreifung auf 100. Oben und unten links Vertiefungen in Folge unvollständiger Raumanfüllung. 100 ist zur Proj.-Ebene schwach nach links geneigt. Vergr. 340.

Fig. 27. Rutilzwilling. Z.-E.  $3P\infty$  (0 $\bar{3}$ 1). Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty$  (100). (110). (111). (101). Habitus prismatisch. Die Flächen des Protoprisma herrschen vor. Bei Ind. I Polarbegrenzung durch Proto- und Deuteropyramide, bei II nur durch letztere. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 350.

Fig. 28. Rutilzwilling. Z.-E.  $3P\infty$  (0 $\bar{3}$ 1). Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100). (110). (111). In Ind. I eine Zwillinglamelle nach 011 eingeschaltet. Ind. II dismembriert. Habitus tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 190.

Fig. 29. Rutilzwilling. Z.-E.  $3P\infty$  (031). Beide Individuen sehr ungleich entwickelt; das eine mit senkrechter Combinationsstreifung. Dicktafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 300.

Fig. 30. Rutilzwilling. Z.-E.  $3P\infty$  (0 $\bar{3}$ 1). Grosser Unterschied in der Entwicklung beider Individuen. Habitus oben prismatisch, unten dicktafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 220.

Fig. 31. Durchkreuzungszwilling von Rutil nach  $3P\infty$  (031). Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  (100). (110). (111). Habitus tafelförmig nach 100. Durch das Ausfallen der Pyramidenflächen 111,  $\bar{1}$ 11, 1 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ,  $\bar{1}$  $\bar{1}$  $\bar{1}$ , sowie der entsprechenden des anderen Individuums und in Folge der sehr ungleichen Grösse der Prismenflächen entsteht sanduhrähnliches Aussehen. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 300.

Fig. 32. Contactzwilling von Rutil nach  $3P\infty$  (031), herzförmig, von derselben Formenentwicklung wie Fig. 31. Stieförmiges Fortwachstum des einen Individuums jenseits der Zwillingsgrenze. Die Conturen des mittleren Glaseinschlusses, der 3 Gasbläschen enthält, verlaufen symmetrisch zur Zwillingsgrenze. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 240.

Fig. 33. Rutildrilling nach  $3P\infty$ . Es fungiren 0 $\bar{3}$ 1 und 031 als Zwillingsebenen. Die Deuteropyramide ist bei Ind. I vorhanden, bei II und III nicht. Tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 60.

Fig. 34. Rutildrilling nach  $3P\infty$ . Es fungiren 0 $\bar{3}$ 1 und  $\bar{3}$ 01 als Zwillingsebenen; in Folge dessen liegen nicht die 100-Flächen aller 3 Individuen in einer Ebene wie bei Fig. 33. Habitus prismatisch unter Vorwalten der Deuteroprismenflächen. Proj. beinahe  $\perp$  zu 110 von Ind. I (es hat 110 eine schwache Linksneigung). II und III treten aus der Zeichenebene heraus; die Flächen ihrer Säulenzonen stehen stark geneigt zur Proj.-Ebene. Vergr. 350.

Fig. 35. Sternförmiger Rutilsechsling. Drei nach  $3P\infty$  ver-

wachsende herzförmige Rutilzwillinge stossen, wie Figur zeigt, zusammen. Die den Ind. I und II gemeinsame Zwillingssebene theilt den Sechsling symmetrisch. Der linke Zwillings besitzt einen stabförmigen Fortsatz ähnlich Fig. 32. Tafelförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 600.

Fig. 36. Rutildrilling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$  zugleich. Ind. I ist mit II nach  $3P\infty$  ( $0\bar{3}1$ ), I mit III nach  $P\infty$  ( $011$ ) verzwillingt. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty$  ( $100$ ). ( $110$ ). ( $111$ ). ( $101$ ). Die Deuteropyramide nur bei Ind. III auftretend. Habitus prismatisch. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 140.

Fig. 37. Rutildrilling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ . Ind. I ist mit II nach  $P\infty$  ( $011$ ), II mit III nach  $3P\infty$  ( $0\bar{3}1$ ) verzwillingt. Comb.  $\infty P\infty . \infty P . P . P\infty$  ( $100$ ). ( $110$ ). ( $111$ ). ( $101$ ). Bei Ind. I und II sind die Flächen der Säulenzonen stark gerundet in Folge alternirender Combination der Proto- und Deuteroprismenflächen. Habitus prismatisch. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 350.

Fig. 38. Rutildrilling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ . Ind. I ist mit II nach  $3P\infty$  ( $031$ ), mit III nach  $P\infty$  ( $0\bar{1}1$ ) verwachsen. Comb. von  $\infty P\infty . \infty P . P$  ( $100$ ). ( $110$ ). ( $111$ ). Habitus lamellenförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 400. — In Fig. 38a Angabe der berechneten Winkel, von denen die beobachteten im Maximum um  $\frac{3}{4}^\circ$  abweichen.

Fig. 39. Rutilvierling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ . Ind. I ist mit II nach  $3P\infty$  ( $031$ ), mit III nach  $P\infty$  ( $0\bar{1}1$ ), mit IV nach  $P\infty$  ( $0\bar{1}\bar{1}$ ) verzwillingt. Comb.  $\infty P\infty . \infty P . P$  ( $100$ ). ( $110$ ). ( $111$ ). Habitus tafelförmig nach 100. Das lamellenförmige Ind. IV liegt über III. Glaseinschlüsse z. Th. mit Gasbläschen. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 400.

Fig. 40. Rutilfünfling nach  $3P\infty$  und  $P\infty$ . Die Ind. II und III sind mit I verwachsen nach  $3P\infty$  ( $031$  und  $0\bar{3}1$ ); mit Ind. III ist IV verzwillingt nach  $P\infty$  ( $011$ ), und V mit IV nach  $3P\infty$  ( $031$ ). Habitus prismatisch. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 600.

Fig. 41. Rutilfünfling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ . Ind. I ist mit II nach  $P\infty$  ( $0\bar{1}\bar{1}$ ), mit III nach  $3P\infty$  ( $0\bar{3}1$ ) verzwillingt, Ind. IV mit III nach  $P\infty$  ( $0\bar{1}\bar{1}$ ), V mit IV nach  $P\infty$  ( $01\bar{1}$ ). Habitus lamellenförmig parallel 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 400.

Fig. 42. Parallele Verwachsung zweier nach 100 tafelförmiger Rutilzwillinge des 2. Gesetzes (Z.-E.  $3P\infty$ ) nach 010. Das eine Ende des rechten Zwillings ist wegen Überlagerung durch andere Krystalle unsichtbar. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 320.

Fig. 43. Parallele Verwachsung zweier nach 100 tafelförmiger Zwillinge des 2. Gesetzes nach 010. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 270.

Fig. 44. Kreisförmig geschlossener Rutilfünfling, entstehend unter Bethheiligung der beiden Zwillingsgesetze. Ind. II mit I nach  $P\infty$  ( $0\bar{1}\bar{1}$ ), III mit II nach  $3P\infty$  ( $0\bar{3}1$ ), IV mit III nach  $P\infty$  ( $011$ ), V mit IV nach  $3P\infty$  ( $031$ ) verzwillingt. Comb. bei I  $\infty P\infty . \infty P . \frac{2}{3}P$  ( $100$ ). ( $110$ ). ( $3\bar{3}5$ ), bei II  $\infty P\infty . \infty P$  (Polarbegrenzung nicht hervortretend), bei III, IV, V  $\infty P\infty . \infty P . P$  ( $100$ ). ( $110$ ). ( $111$ ), (bei IV und V  $\infty P$  nicht ausgebildet). I und II mit Combinationsstreuung. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 400.

Fig. 44 a. Vergrößerung von Fig. 44 mit Angabe der Flächensymbole und der berechneten Winkel.

Fig. 44 b. Derselbe Fünfling in regelmässiger Ausbildung. Zwillingnähte ausgezogen, Verwachsungsnaht zwischen V und I punktiert.

Fig. 45. Rutilfünfling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ . Ind. II mit I nach  $P\infty$  (011), III mit II nach  $3P\infty$  (031), IV mit III nach  $P\infty$  (011), V mit IV nach  $P\infty$  (011) verzwillingt. Comb. von  $\infty P\infty \cdot \infty P \cdot \frac{5}{8}P$  (100). (110). (556). Lamellenförmig nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 700.

Fig. 45 a. Vergrößerung von Fig. 45 mit Angabe der Flächensymbole und berechneten Winkel.

Fig. 45 b. Idealer, geschlossener Rutilsiebenling nach der Bauart des Fünflings Fig. 45 a.

Fig. 46. Rutilsechsling nach  $P\infty$  und  $3P\infty$ . Ind. II mit I nach  $P\infty$  (011), III mit II nach  $3P\infty$  (031), IV mit III nach  $P\infty$  (011), V mit IV nach  $3P\infty$  (031), VI mit V nach  $P\infty$  (011) verzwillingt. Comb. von  $\infty P\infty \cdot \infty P \cdot \frac{5}{8}P$  (100). (110). (556). Lamellar nach 100. Proj.  $\perp$  100. Vergr. 750.

Fig. 46 a. Vergrößerung von Fig. 46 mit Angabe der Flächensymbole und berechneten Winkel.

Fig. 46 b. Idealer, kreisförmig geschlossener Rutilzwölfling nach der Art des Rutilsechslings, Fig. 46, gebaut (Verzwillingung der Individuen abwechselnd nach  $P\infty$  (011) und  $3P\infty$  (031)). Der Umriss kommt einem regulären Hexagon sehr nahe. Angabe der Axenlage (Auslöschungsrichtungen), Flächensymbole und Winkel.

Fig. 47. Anatas. Grundpyramide. Ebenmässige Ausbildung. Ohne Angabe der Totalreflexion. Vergr. 150.

Fig. 48. Anatas. P (111). Verzerzte Ausbildung. Ohne Angabe der Totalreflexion. Vergr. 200.

Fig. 49. Anatas. P (111). Nach der Hauptaxe treppenförmig verlängert. Ohne Angabe der Totalreflexion. Vergr. 150.

Fig. 50. Anatas. P (111). Nach einer Nebenaxe treppenförmig verlängert. Ohne Angabe der Totalreflexion. Vergr. 200.

Fig. 51. Parallele Verwachsung dreier Anatasindividuen (P) nach einer Fläche der Grundpyramide. Vergr. 500.

Fig. 52. Anatas mit symmetrisch geordneten Gaseinschlüssen. P (111). Proj.  $\perp$  zur oberen Pyramidenfläche. Vergr. 100.

Fig. 53. Anatas. P (111). Proj.  $\perp$  zur oberen Pyramidenfläche. Auslöschung einheitlich. Vergr. 120.

Fig. 54. Anatas. P (111). Proj.-Ebene  $\perp$  zur Ebene der beiden vorderen Polkanten. Die von Totalreflexion freien und durch eine Polkante getheilten Felder besitzen eine zu dieser symmetrische, schiefe Auslöschungsrichtung, angedeutet durch die Kreuze. Vergr. 120.

Fig. 55. Anatas skelett. Langsäulenförmig in Folge abwechselnden Auftretens oberer und unterer Pyramidenflächen. Vergr. 40.

Fig. 56. Anatas, z. Th. mit glatten Krystallflächen, z. Th. (in Richtung der nach vorn gehenden Nebenaxe) mit zurückgekliebenem Wachs- thum. Hierdurch entsteht tafelförmiger Habitus nach der Haupt- und anderen Nebenaxe. Vergr. 120.

Fig. 57. Anatassskelett, sehr dünn. Vergr. 160.

Fig. 58. Anatassskelett. Vergr. 160.

Fig. 59. Anatassskelett. Vergr. 40.

Fig. 60. Anatassskelett. Vergr. 85.

Fig. 61. Anatassskelett. Vergr. 170.

Fig. 62. Anatassskelett. Vergr. 70.

Fig. 63. Anataszwilling nach  $P\infty (0\bar{1}1)$ . Schiefe Projection. Individuen in Richtung der Zwillingsaxe wenig verkürzt.

Fig. 64. Anataszwilling nach  $P\infty (011)$ . Schiefe Projection. Individuen in Richtung der Zwillingsaxe stark verkürzt.

Fig. 65. Anataszwilling nach  $P\infty (011)$ . Beschreibung S. 162. — Das Auge blickt von rechts oben auf die vorherrschende Fläche 111. Die Polecke von II liegt tiefer (rückwärts) als die von I. Vergr. 400.

Fig. 66. Durchkreuzungszwilling von Anatas nach  $P\infty (011)$ . Beschr. S. 126. — Die Fläche 111 hat zur Proj.-Ebene eine geringe Neigung nach rechts und oben. Vergr. 460.

Fig. 67. Anataszwilling nach  $P\infty (0\bar{1}1)$ . Beschr. S. 127. — Die Spitze von Ind. II liegt im Vergleich zu derjenigen von I tiefer (rückwärts). Proj.  $\perp$   $1\bar{1}1$ . Vergr. 460.

Fig. 68. Anataszwilling nach  $P\infty (011)$ . Beschr. S. 127. — Die Spitze von Ind. II liegt tiefer als die von I. Die Fläche 111 geht beinahe parallel der Proj.-Ebene; sie besitzt nur geringe Neigung nach unten. Vergr. 460.

Fig. 69. Anataszwilling nach  $P\infty (011)$ . Beschr. S. 127. — Proj.  $\perp$  zur Z.-E. Individuen verzerrt. Vergr. 500.

Fig. 70. Anataszwilling nach  $P\infty (\bar{1}01)$ . Starker Grössenunterschied zwischen Ind. I und II. Die Fläche 111 geht beinahe parallel der Proj.-Ebene. Vergr. 460.

Fig. 71. Anataszwilling nach  $P (\bar{1}\bar{1}1)$ . Schiefe Projection.

Fig. 72. Anataszwilling nach  $P (\bar{1}\bar{1}1)$ . Proj. ungefähr senkrecht zu  $1\bar{1}\bar{1}$  und  $1\bar{1}\bar{1}$ . Die oberen Polecken liegen im Vergleich zu den sichtbaren Mittelkanten rückwärts (tiefer), ihrerseits in gleicher Höhe, in einer Ebene // der Proj.-Ebene. Gemessen: einspringender W.  $100^\circ$ ;  $c : \underline{c} = 42\frac{1}{2}^\circ$ . Vergr. 300.

Fig. 73. Anataszwilling nach P. In den oberen Partien glatte Krystallflächen, unten unvollkommene Ausbildung. Verwachsungsfläche gebuchtet. Ebene der Hauptaxen liegt fast genau // der Proj.-Ebene (sie ist nur sehr schwach nach rechts geneigt). Gemessen  $c : \underline{c} = 43\frac{1}{4}^\circ$ , einspringender Winkel  $86^\circ$ . Vergr. 170.

Fig. 74. Anataszwilling nach P. Ind. I nur skelettförmig entwickelt, Ind. II im unteren Theile gleichfalls ohne gute Krystallflächen; gemessen  $c : \underline{c} = 43^\circ$ . Vergr. 90.

Fig. 75. Anataszwilling nach  $P (\bar{1}\bar{1}1)$ . Ind. I in der linken Hälfte mit unebener Flächenbeschaffenheit, im übrigen aber, wie auch Ind. II, glattflächig. Ebene der Hauptaxen nach links zur Proj.-Ebene geneigt. Gemessen: einspringender W. =  $95^\circ$ ;  $c : \underline{c} = \text{ca. } 37^\circ$ . Vergr. 120.

Fig. 76. Contactzwilling von Anatas nach  $\frac{1}{2}P(\bar{1}\bar{1}2)$ . Schiefe Projection.

Fig. 77. Durchkreuzungszwilling von Anatas nach  $\frac{1}{2}P(\bar{1}\bar{1}2)$ . Proj.-Ebene  $\perp$  zur Z.-E. ( $//$  der Hauptaxenebene). Die Strichelung bezweckt körperliches Hervortreten.

Fig. 78. Contactzwilling von Anatas nach  $\frac{1}{2}P(\bar{1}\bar{1}2)$ . Hauptaxenebene schwach geneigt (nach links und unten) zur Proj.-Ebene. Gemessen: einspringender Winkel zwischen den beiden Conturpolkanten  $128\frac{1}{2}^{\circ}$ ;  $\frac{c}{c} = 76\frac{1}{2}^{\circ}$ . Vergr. 300.

Fig. 79. Durchkreuzungszwilling von Anatas nach  $\frac{1}{2}P(112)$ . Die Hauptaxenebene hat geringe Neigung (nach links und unten) zur Proj.-Ebene. Die entsprechenden Polecken beider Individuen liegen fast genau in gleicher Höhe über der Proj.-Ebene. Vergr. 300.

### Berichtigungen.

Seite 162 Zeile 18	von unten: statt Seite 87	Seite 155.
„ 169 „ 4	„ „ „ „ 112 u. 114	„ 180 u. 182.
„ 180 „ 12	„ oben: „ „ 300	„ 400.
„ 205 „ 11	„ „ „ „ 162	„ 194.
„ 205 „ 15	„ „ „ „ 126	„ 194.
„ 205 „ 17, 20 u. 23	„ „ „ „ 127	„ 195.
Taf. II Fig. 44 a: Bei Ind. II statt	$\bar{1}\bar{1}0$ $\bar{1}\bar{1}0$ .	
„ „ „ „ „ „ III oben statt	$\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}\bar{1}0$ .	





# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Doss Bruno

Artikel/Article: [Künstliche Darstellung von Anatas und Rutil mittelst der Phosphorsalzperle 147-206](#)