Isotypie bei chemisch einfachen Körpern und der Carborund.

Von

F. Rinne in Hannover.

Zum Zwecke, die Kenntniss der regelmässigen Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform zu erweitern, habe ich in diesem Jahrbuch (1894. I. 1) darauf hingewiesen, dass bei Metallen, ihren Oxyden, Hydroxyden, Sulfiden und Halogenverbindungen gewisse typische Formentwickelungen sehr häufig, und zwar ohne erkennbare Beziehung zu der jeweiligen besonderen chemischen Zusammensetzung der Stoffe auftreten.

Es ist dies merkwürdige Wiederkehren bestimmer Formenreihen eine bei dem krystallographischen Vergleich genannter Körper leicht erkennbare Thatsache. Ich habe sie mit dem Namen Isotypie gekennzeichnet.

Es kommen hierbei zunächst rein geometrische Verhältnisse in Betracht. Sie treten nicht allein durch rechnerische Behandlung, sondern zumeist bei unmittelbarer Betrachtung der Formen zu Tage[1]. Um zu zeigen, wie auffallend dieselben

[1] Bekanntlich lassen sich bei krystallographischen Vergleichen leicht nahe übereinstimmende Zahlen errechnen, die nicht auf Beobachtung, sondern auf blossen arithmetischen Operationen mit Zahlen, z. B. dem Axenverhältniss, beruhen. Man kann mit Recht Verwandtschaftsbeziehungen, die auf Grund solcher Berechnungen aufgestellt werden, als möglicherweise ganz unnatürliche und gewaltsame Nebeneinanderstellungen bezeichnen. Deshalb wird man bei krystallographischen Vergleichen vor Allem die von der Natur an den Körpern durch ihre Flächenneigungen dargestellten Winkelwerthe und ferner die Gesammterscheinung der Substanzen zum

zuweilen sind, sei z. B. folgende Tabelle einer Reihe isotyper Körper hier angeführt, wobei gleich erwähnt werden muss, dass die Axenlängen c nicht durch Umänderung errechnet sind und die Winkelwerthe der angeführten Pyramide nicht auf eine angenommene, sondern auf die an jedem der angeführten Körper vorhandene Grundpyramide sich beziehen.

	System	a : c	0P : P	Vorherrschende Erscheinungsweise
Magnesium Mg . .	hexagonal	1 : 1,6391	117° 51′	0P; ∞P; Protopyramide.
Berylliumoxyd BeO	„	1 : 1,6305	117° 58′ 30″	0P; ∞P; Protopyramide.
Tridymit SiO_2 . . (über 130°)	„	1 : 1,6530	117° 39′	0P; ∞P: Protopyramiden.
Würtzit ZnS . . .	„	1 : 1,6006	118° 25′	0P; ∞P: Protopyramiden.
Antimonnickel NiSb	„	1 : 1,7220	116° 41′ 55″	0P; ∞P: Protopyramiden.
Jodsilber AgJ . .	„	1 : 1,6392	117° 50′ 55″	0P; ∞P; Protopyramiden. auch Prismen und Pyramiden 2. Art. Zuweilen rhomboëdrische Entwickelung.

Vergleich heranziehen müssen. Man kann dann zuweilen leicht erkennen, dass eine etwaige Umformung im Axenverhältniss eine unnatürliche ist, wenn nämlich hierbei die an dem betreffenden Körper zu beobachtenden Gestalten auffällig verwickelte und deshalb unwahrscheinliche Symbole bekommen.

Aus chemischen Gründen könnte man z. B. den Versuch machen, die Formverhältnisse von Zn und Cd, zweier Stoffe, die im natürlichen System der Elemente dicht bei einander stehen, als verwandtschaftliche krystallographisch zum Ausdruck zu bringen. Bereits in diesem Jahrbuch (1894. I. 11) ist gezeigt, dass eine Umformung der Zn-Symbole zu Gunsten eines dem des Cd (bezw. Be) ähnlichen Axenverhältnisses sich durch die verwickelten Flächenbezeichnungen verbietet, welche die zahlreichen Zn-Flächen in der Zone zwischen Basis und erstem Prisma erhalten. So ist ersichtlich eine krystallographische Controle bei etwaigen Umdeutungen möglich, welch' letztere ja durchaus nicht immer unberechtigt sind, da, wie jeder weiss, der reichlich neue Substanzen krystallographisch untersucht hat, die Wahl der Grundform oft von Zufälligkeiten abhängt. Umdeutungen flächenarmer Körper können leichter zu Fehlschlüssen führen. Man wird dann die Wirkung einer solchen Umänderung auf verwandte, vielleicht flächenreichere Substanzen, die, um Gleichmässigkeit zu wahren, mit umgedeutet werden müssten, beurtheilen oder auch die krystallographische Controle

Es sind die als Thatsache von der Natur gegebenen auffälligen krystallographischen Übereinstimmungen dieser als Beispiel gewählten Körper Verhältnisse, für welche man eine Erklärung versuchen muss. In chemischer Hinsicht sind bei den soeben erwähnten Stoffen grosse Verschiedenheiten vorhanden. Sie sind ein-, zwei- und dreiatomig, Element, Oxyd, Sulfid, Antimonid, Jodid, und dennoch stehen sie sich krystallographisch so nahe, wie man es sonst nur bei isomorphen Körpern zu sehen gewohnt ist. Isomorphismus kann aber füglich nicht zur Erklärung herangezogen werden, denn es mangelt trotz höchst ähnlicher Formentwickelung an durchgehender chemischer Analogie. Eher könnte an Morphotropie gedacht werden. Doch steht dem die Schwierigkeit schon entgegen, z. B. zwischen Mg und SiO_2 ein morphotropisches Verhältniss in chemischer Hinsicht festzustellen, und fernerhin fehlt es ja bei der ausserordentlichen Übereinstimmung schlechterdings an einer in regelmässiger Weise heraustretenden Formveränderung.

Man könnte sich auch damit begnügen, all' diese und manche andere Thatsachen für zufällige zu erklären, da man doch gewiss dem „Zufall“ [1] bei krystallographischen Verhältnissen eine Rolle zuschreiben muss, und auf eine Erklärung ganz verzichten. Diese Annahme einer zufälligen Übereinstimmung würde man aber doch fallen lassen müssen, falls es gelänge, einen für alle oder eine grössere Zahl der angeführten und sonst in Rede stehenden Körper, welche Ähnliches aufweisen, gemeinsamen Umstand ausfindig zu machen, der ge-

---

an einfachen, möglichen, wenn auch bislang nicht beobachteten Formen üben. Bei dem herangezogenen Beispiele von Zn und Cd ergiebt sich, dass auch eine zu Gunsten der Annäherung an die krystallographischen Verhältnisse des Zn vorgenommene Veränderung in der Flächenbezeichnung beim Cd Bedenken erwecken kann, weil nämlich die einzige Pyramidenfläche des letzteren Metalls und andere einfache mögliche Gestalten hierbei keine sehr einfachen Zeichen erhalten. Wenn man hingegen der Flächenschaar des Zn ihre alte Bedeutung lässt und die Pyramide von Cd als Deuteropyramide auffasst, so tritt eine einfache und anschauliche, zunächst natürlich rein geometrische Beziehung der Zn- und der Cd-Gestalt zu Tage. Die Zn-Grundgestalt stumpft nämlich die des Cd gerade ab.

[1] d. h. bei dem jetzigen Wissensstand durchaus nicht erkennbaren Ursachen.

eignet wäre, zu einer Erklärung für die bestehenden Übereinstimmungen zu leiten. Ein solcher Umstand ist auch gefunden worden.

Ich hatte seiner Zeit die typischen, oft wiederkehrenden Krystallformen bei der Betrachtung der krystallographischen Gestalten der Metalle, ihrer Oxyde, Hydroxyde, Sulfide und Halogenverbindungen beobachtet. Es zeigte sich zunächst, dass bei ihnen in ganz besonderer Häufigkeit das reguläre und das hexagonale System vorkommen. Für die in Rede stehenden Betrachtungen war nun der Hinweis Retgers' von ganz besonderer Wichtigkeit, dass es gerade chemisch einfach zusammengesetzte (d. h. ein-, zwei- und dreiatomige) Körper sind, bei welchen das reguläre und hexagonale Krystallsystem sich sehr häufig finden. Danach konnte ich weiterhin bezüglich der jeweiligen bestimmten, durch die Winkelmessungen gegebenen Krystallform solcher chemisch einfachen Körper feststellen, dass bei den hexagonalen dieser Substanzen drei aufeinander geometrisch zurückführbare Typen der Krystallgestalten sich vorfinden, auf deren häufiges Erscheinen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden u. s. w. ich früher bereits hingewiesen hatte. Chemisch einfach zusammengesetzte Körper sind mithin nicht nur besonders häufig regulär oder hexagonal, sondern besitzen im Falle hexagonaler Entwickelung nach den bisherigen Erfahrungen überdies eine von drei aufeinander zu beziehenden Krystallformen.

Wenn auch viel seltener als die regulären und hexanalen, so doch noch in ziemlich reichlicher Entwickelung kommen unter den chemisch einfach zusammengesetzten Körpern tetragonale Ausbildungen vor, wie Retgers zeigte. Ich fand, dass auch bei diesen tetragonalen Substanzen unverkennbare Regelmässigkeiten bezüglich der Krystallformen innerhalb des Systems auftreten. Sie gliedern sich in zwei Typen, auf die, gleichwie auf die obigen regulären und hexagonalen, unten zurückzukommen ist. Weiterhin erscheint es bemerkenswerth, dass bei chemisch einfachen rhombischen Substanzen ausser einem selbständigen Typus ein Anklang vor Allem an die erwähnten hexagonalen Form-

entwickelungen heraustritt. Die nicht zahlreichen, chemisch einfachen monoklinen und triklinen Körper, es sind nach Retgers 5 % der Elemente, 4,5 % der zweiatomigen und 4,5 % der dreiatomigen Verbindungen, lassen von einer deutlichen Regelmässigkeit in ihrer Form bislang nichts Sicheres erkennen.

Alle Krystalltypen, die hier in Betracht kommen, finden sich bereits bei den Metallen.

Sonach hat man bei chemisch sich am einfachsten darstellenden Körpern, den Elementen, besonders den Metallen, charakteristische Formen, die bei zwei- und dreiatomigen Verbindungen häufig wiederkehren, übrigens auch bei mehr als dreiatomigen Substanzen, aber weit seltener, erscheinen.

Man wird hieraus folgern können, dass die chemische Einfachheit mit dem ausschliesslichen oder vorherrschenden Vorhandensein der erwähnten Krystalltypen in Verbindung steht.

Dass ausser wenigatomigen Körpern auch mehr als dreiatomige Substanzen diese Typenformen zeigen, kann nicht Wunder nehmen. Wirklich chemisch einfach sind nur die Elemente. Sie geben in krystallographischer Beziehung die Krystalltypen her; bei chemisch etwas verwickelteren Substanzen, zunächst zwei- und dreiatomigen Verbindungen, erscheinen diese Typen noch oft, und es ist naturgemäss nicht ausgeschlossen, dass auch bei chemisch noch höher zusammengesetzten Körpern hin und wieder die nämlichen Gestalten bei der Zusammenlagerung der Molecüle erreicht werden.

Nachdem nunmehr durch die Verknüpfung der chemischen Einfachheit mit der Isotypie ein erklärender Umstand für die in Rede stehenden Gleichmässigkeiten in den Formen chemisch sehr verschiedenartiger Körper gefunden wurde, ist ersichtlich eher eine regelmässige Beziehung als eine Zufälligkeit in diesem Wiederkehren typischer Krystallformen anzunehmen.

In gewissen Grenzen wird man hiernach die Krystallgestalt chemisch einfacher Körper voraussagen können.

Von den vielen überhaupt möglichen krystallographischen Ausbildungen haben bei chemisch einfachen Körpern die oben erwähnten wenigen Typen besondere Wahrscheinlichkeit.

Im Einzelnen liegen die Verhältnisse folgendermaassen:

Die krystallographische Betrachtung der chemisch einfachen Körper zeigt, dass unter ihnen der reguläre Typus in sehr grosser Fülle vorhanden ist. Es scheint, dass dies bezüglich der physikalischen Eigenschaften bei seinen Gliedern in mancher Hinsicht so hohe Symmetrie erfordernde System am ehesten bei chemisch gleichartiger Natur der zusammentretenden Theilchen, weniger leicht bei aus chemisch ungleichen Atomen zusammengesetzten Verbindungen zu Stande kommt. Nach einer Zusammenstellung von Retgers sind von den krystallographisch erforschten chemisch einfachen Körpern regulär 50 % bei den Elementen, 68,5 % bei zweiatomigen und 42 % bei dreiatomigen Verbindungen.

Ich führe von chemisch einfachen Körpern folgende reguläre als Beispiele auf:

Einatomig: Pt; Ir; Pd; Au; Ag; Cu; Pb; Hg; Fe; Al; Ni; Zn(?); Cd; Si; Ti; P; C.

Zweiatomig: CaO und Verwandte; ZnO; CdO; FeO; MnO; NiO; SnO; ZnS; CdS; FeS; NiS; HgS; PbS; $ZnSe$; $HgSe$; $PbSe$; $ZnTe$; $CdTe$; $NaCl$ und Verwandte.

Dreiatomig: Ag_2O; Cu_2O; SiO_2; CO_2; ThO_2; H_2O(?); Ag_2S; Cu_2S; FeS_2 und Verwandte; $CaFl_2$ und Verwandte.

Es liegt nahe, eine Gliederung dieses reichen Typus nach Halb- und Viertelflächigkeit zu versuchen. Man ist aber noch weit davon entfernt, die besondere Symmetrie vieler regulären Körper angeben zu können, die man mit Sicherheit doch nur durch physikalische Untersuchung bestimmen kann. Durchaus holoëdrisch erscheinende Substanzen können geometrisch bekanntlich dennoch tief im Grade der Symmetrie stehen, wie es unter den hexagonalen Mineralien z. B. der Nephelin zeigt, und andererseits können geometrisch in gewissen Fällen unsymmetrisch befundene Körper trotzdem neun Symmetrieebenen besitzen. Nach Traube ist das für gyroëdrisch gehaltene, nach den Ätzfiguren aber doch holoëdrische Rothkupfererz ein Beispiel hierfür. Man muss sich also damit begnügen, dass alle oben genannten chemisch einfachen Körper fähig sein werden, z. B. den regulären Würfel auszubilden.

Da es sich bei den Krystalltypen zunächst nur um geometrische Beziehungen handelt, so kann man vom Würfel, als einer für alle diese Substanzen möglichen Form, ausgehen. Es leitet diese Gestalt über zu den hexagonalen Typen chemisch einfacher Körper.

Es lassen sich diese Körper nach ihren Formenreihen in drei regelmässig wiederkehrende Typen unterbringen, die man nach Vertretern den Arsentypus, Quarztypus und Magnesiumtypus nennen kann. Alle drei stehen auf einfache Weise untereinander und mit dem regulären Typus in Beziehung.

Selbstverständlich kann man bei diesen Verhältnissen nicht allein von den Axenverhältnissen ausgehen und diese Zahlen vergleichen. Man muss vielmehr auch die an den Krystallen wirklich dargestellten Formenreihen in's Auge fassen.

Man kennt unter den Elementen schon lange eine Formentwickelung mit einem würfelähnlichen Grundrhomboëder. Es findet sie sich zunächst bei den Angehörigen des Arsentypus. Unter den Elementen, den einatomigen chemisch einfachen Körpern, erscheinen As, Sb und Bi rhomboëdrisch und mit einer Stammform, die in ihrer Polkante $2\frac{1}{2}$—5^0 unter den 90 Graden des Würfels bleibt. Te hat oft die nämliche Form, wenn es auch zuweilen scheinbar holoëdrisch erscheint. Ihm ist wieder eine Gleichgewichtslage des trimorphen Se ähnlich. Eine interessante rhomboëdrische S-Art hat C. Friedel gemessen. Leider ist dieser Schwefel formenarm und nur mit einem flachen Rhomboëder bislang bekannt. Natürlich können erst weitere Untersuchungen einen sicheren Anhalt für die Stellung dieses Schwefels geben, und er kann gleich dem C als Graphit, bekanntermaassen einer krystallographisch wenig günstig entwickelten Substanz, zunächst nur unter dem nöthigen Vorbehalt seiner Form nach in die Arsenreihe gestellt werden. Die letzterwähnten Körper können zwar als zur Zeit weniger als erwünscht bekannte Substanzen nicht für vergleichende krystallographische Erörterungen als Grundlage dienen, sind aber doch als Stoffe, welche in ihren krystallographischen Formen den gemachten Annahmen nicht gerade widersprechen, von Belang. Das gestaltenreiche Zink stellen die Untersucher der besten Krystalle dem As, Sb und Bi an die

Seite. Wenn auch ein rhomboëdrischer Charakter nach den Darstellungen von G. H. Williams und Wm. M. Burton nur angedeutet ist, so fällt doch in den Winkelgrössen, wie sie an den Krystallen gefunden und nicht etwa erst errechnet werden, der Parallelismus zwischen Zn, As, Sb, Bi auf. Es macht die am Zn sich vorfindende Stammform zur Basis einen Winkel von 122° 33′ 24″, und man findet beim As 121° 41′ 41″, beim Sb 123° 11′ 48″ und bei Bi 123° 35′ 58″. Ohne Kenntniss der unter den chemisch einfachen Körpern ausserordentlich verbreiteten Isotypie könnte man unter alleiniger Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse geneigt sein, auf Isomorphismus zwischen As, Sb, Bi und Zn zu schliessen. Dass aber, abgesehen von chemischen Betrachtungen, die Formähnlichkeiten in solchen Fällen nicht ausschlaggebend sind, ist nach Kenntnissnahme der Thatsache einleuchtend, dass unter chemisch sehr abweichend gebauten, wenigatomigen Körpern solche enge geometrische Beziehungen vorkommen ohne Verknüpfung durch das Band des Isomorphismus. In chemischer Hinsicht ist überdies Zn von As, Sb, Bi und S, Se, Te weit entfernt. Es gehört verwandtschaftlich zu Cd und Hg, sowie zu Be, Mg, Ca, Sr, Ba, vielleicht auch E. Eine Isomorphie kann mithin zwischen Zn und As u. s. w. nicht angenommen werden. Nur Isotypie kann die erwähnten geometrischen Beziehungen verständlich machen.

Als chemisch zweiatomiger Körper kommt bei diesem Typus nur NiS als Millerit und Beyrichit in Betracht. Die genauen Untersuchungen von Laspeyres am Beyrichit stellten die rhomboëdrische Hemiëdrie des Minerals fest. Von Flächen erscheinen an letzterem ausser den Gestalten der Prismenzone nur zwei flache Rhomboëder häufiger. Sie werden von den verschiedenen Autoren als $R(10\bar{1}1)$ und $-\frac{1}{2}R(01\bar{1}2)$ (Laspeyres), oder als $\frac{1}{3}R(10\bar{1}3)$ und $-\frac{1}{6}R(01\bar{1}6)$ (Dana, Groth u. A.), von Breithaupt als $\frac{1}{5}R(10\bar{1}5)$ und, $\frac{1}{10}R(0.1.\bar{1}.10)$ aufgefasst, je nach der selbständigen oder Verwandtschaftsstellung zu anderen Körpern, die man dem Mineral zuschreibt. Vielleicht ist es auch erlaubt, die beiden flachen Gestalten des Millerit als $\frac{1}{4}R(10\bar{1}4)$ und $-\frac{1}{8}R(01\bar{1}8)$ zu nehmen. Allein, wie es bei einem so spärlich vorhandenen und dann überdies flächenarm und selten leidlich gut entwickelten Mineral erklärlich ist, es

erscheint die Verwandtschaftsstellung des Millerit noch nicht völlig spruchreif auch in Bezug auf den öfter angenommenen Isomorphismus mit Würtzit, Greenockit u. s. w., mit denen zwar Millerit durch geometrische Beziehungen verknüpft ist, denen er aber sonst in seiner Entwickelung gar nicht ähnlich ist. Wie dem nun auch sei, jedenfalls bietet die Natur in einer Reihe von chemisch einfachen Körpern einen bestimmten Formentypus, eben den Arsentypus dar, der sich unter dem erwähnten Vorbehalt tabellarisch folgendermaassen zusammenstellen lässt (siehe S. 10, I).

Die chemische Einfachheit ist kein scharf begrenzter Begriff. Wenn es nun zu Recht besteht, dass unter den ein-, zwei- und dreiatomigen Substanzen bestimmte Formen unabhängig von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung sich zeigen, so kann man ein gelegentliches Wiederauftauchen auch bei noch mehr als dreiatomigen Verbindungen erwarten, was man im Falle des Arsentypus nun auch bestätigt findet, so bei den nur aus zweierlei[1] Atomen bestehenden Oxyden Fe_2O_3, Ti_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3 oder gar beim Brucit $Mg(OH)_2$, Pyrochroit $Mn(OH)_2$, bei den dem As bezw. Sb krystallographisch so nahe stehenden AsJ_3 und SbJ_3. Sie mögen im Anschluss an die vorhergehende Tabelle hier folgen (siehe S. 10, II).

Unter dem Gesichtspunkte der Isotypie ist eine solche merkwürdige Reihe verständlich. Von Isomorphismus zwischen den chemisch abweichenden Gliedern oder von Morphotropie kann füglich nicht die Rede sein, und den Zufall heranzuziehen ist wohl nicht angebracht, solange eine Erklärungsmöglichkeit noch vorliegt, zumal, da es Zufälligkeiten im eigentlichen Sinne bei naturwissenschaftlichen Betrachtungen nicht giebt.

Eine zweite Erscheinungsweise innerhalb der chemisch einfachen hexagonalen Körper kann man als Quarztypus zusammenfassen. Das wohlbekannte Mineral, das diesem Typus den Namen geben möge, besitzt in seiner Stammform ein charakteristisches, fast rechtwinkeliges, in den Polkanten etwas über 90-gradiges Rhomboëder, das bekanntermaassen beim Bergkrystall, besonders aber beim Amethyst, häufig als solches

---

[1] was vielleicht von Belang ist.

I.

	a : c	0R : R	Polkante von R	0R : $\frac{4}{3}$P2	Vorherrschende Erscheinungsweise
Arsen As	1 : 1,4025	121° 41′ 41″	85° 4′ 32″	118° 8′ 10″	Rhomboëdrisch.
Antimon Sb	1 : 1,3236	123° 11′ 48″	87° 6′ 54″	119° 33′ 15″	„
Wismuth Bi	1 : 1,3035	123° 35′ 58″	87° 40′ 14″	119° 54′ 54″	„
Tellur Te	1 : 1,3298	123° 4′ 27″	86° 56′ 46″	119° 25′ 22″	„ auch scheinbar holoëdrisch.
Selen Se	ähnlich Te				„
Schwefel S	1 : 1,5245	119° 35′ 59″	82° 17′ 50″	116° 11′ 50″	„
Phosphor P	genaue Abmessungen fehlen				„
Zink Zn	1 : 1,3564	122° 33′ 24″	86° 14′ 14″	118° 56′ 21″	Holoëdrisch mit Andeutung von Rhomboëdrie.
Graphit C	1 : 1,3859	122° 0′	85° 28′ 54″	118° 25′ 13″	Sechsseitige Tafeln mit undeutlichen Randflächen.
Schwefelnickel NiS	1 : 1,3108	123° 27′ 8″	87° 28′	119° 46′ 37″	Rhomboëdrisch.

II.

	a : c	0R : R	Polkante von R	0R : $\frac{4}{3}$P2	Vorherrschende Erscheinungsweise
Eisenglanz Fe_2O_3	1 : 1,3656	122° 22′ 56″	86° 0′ 0″	118° 46′ 35″	Rhomboëdrisch.
Titanoxyd Ti_2O_3	1 : 1,3167	123° 20′ 0″	87° 18′ 10″	119° 39′ 56″	„
Korund Al_2O_3	1 : 1,3633	122° 25′ 31″	86° 3′ 30″	118° 49′ 0″	„ und pyramidal.
Chromoxyd Cr_2O_3	1 : 1,3688	122° 19′ 15″	85° 55′ 0″	118° 43′ 9″	„
Brucit $Mg(OH)_2$	1 : 1,5208	119° 39′ 34″	82° 22′ 28″	116° 15′ 5″	„
Pyrochroit $Mn(OH)_2$	1 : 1,3999	121° 44′ 30″	85° 8′	118° 10′ 47″	„
Arsenjodür AsJ_3	1 : 1,4990	120° 1′ 0″	82° 50′ 28″	116° 34′ 50″	„
Antimonjodür SbJ_3	1 : 1,3845	122° 1′ 36″	85° 31′ 4″	118° 26′ 42″	„

heraustritt, während andererseits sehr viele Quarze einen holoëdrischen Habitus aufweisen. Es ist nun überraschend, unter den chemisch einfachen hexagonalen Körpern eine durchaus ähnliche Gestalt nochmals auftauchen zu sehen und zwar beim Zinnober (HgS), einem von Quarz (SiO_2) doch chemisch sehr abweichenden Körper, und hier merkwürdigerweise sogar mit derselben Tetartoëdrie. Die Ähnlichkeit dieser beiden chemisch sehr verschiedenen, aber beide chemisch einfachen Körper tritt in folgendem Vergleich heraus.

	a : c	0R : R	Polkante von R	0R : $\frac{4}{3}$R	Vorherrschende Erscheinungsweise
Zinnober HgS	1:1,1453	127° 5′ 45″	92° 37′ 6″	119° 33′ 32″	Rhomboëdrisch.
Quarz SiO_2	1:1,0999	128° 13′	94° 14′ 52″	120° 33′ 50″	Scheinbar holoëdrisch, oft rhomboëdrisch.

Auch hier ist nicht an Isomorphie oder Morphotropie zu denken, hingegen macht die Annahme der Isotypie die Verhältnisse verständlich.

Der merkwürdigste Typus unter den chemisch einfachen Körpern ist der Magnesiumtypus, der dritte unter den hexagonalen.

Es kommen ein-, zwei- und dreiatomige Körper bei ihm vor von sehr verschiedener Zusammensetzung und trotzdem äusserst gleichartiger Winkelentwickelung. Sie sind im Folgenden (S. 11 u. 12) angeführt.

	a : c	0P : P	Vorherrschende Erscheinungsweise
Magnesium Mg . .	1 : 1,6391	117° 51′	0P; ∞P; Protopyramide.
Beryllium Be . . .	1 : 1,5802	118° 43′ 30″	0P; ∞P; Protopyramiden.
Cadmium Cd . . .	1 : 1,6554	117° 37′	0P; ∞P; Protopyramide.
Iridosmium (Ir, Os)	1 : 1,6288	118° 0′	0P; ∞P; „
Zinkoxyd ZnO . .	1 : 1,6219	118° 6′	0P; ∞P; Protopyramiden.
Berylliumoxyd BeO	1 : 1,6305	117° 58′ 30″	0P; ∞P; Protopyramide.
Würtzit ZnS . . .	1 : 1,6006	118° 25′	0P; ∞P; Protopyramiden.
Greenockit CdS . .	1 : 1,6218	118° 6′ 5″	0P; ∞P; „
Magnetkies FeS . .	1 : 1,6502	117° 41′ 25″	0P; ∞P; „
Covellin CuS . . .	1 : 1,5888	118° 35′ 40″	0P; „

	a : c	0P : P	Vorherrschende Erscheinungsweise
Arsennickel NiAs .	1 : 1,6389	117° 51′ 11″	0P; ∞P; Protopyramide.
Antimonnickel NiSb	1 : 1,7220	116° 41′ 55″	0P; ∞P; Protopyramiden.
Jodsilber AgJ. . .	1 : 1,6392	117° 50′ 55″	0P; ∞P; „ auch Prismen und Pyramiden 2. Art. Zuweilen rhomboëdrisch entwickelt.
Eis H_2O	1 : 1,617	118° 10′ 20″	0P; ∞P; Protopyramiden, oft Skelette. Auch rhomboëdrisch entwickelt.
Tridymit(ü.130°) SiO_2	1 : 1,6530	117° 39′	0P; ∞P; Protopyramiden.
Jodcadmium CdJ_2 .	1 : 1,5940	118° 30′ 55″	0P; ∞P; „
Bleijodid PbJ_2 . .	1 : 1,6758	117° 19′ 45″	0P; ∞P; „

Was die Formentwickelung dieser Körper anlangt, so sind sie tafelig nach 0P (0001) oder prismatisch gestaltet. Die Flächen zwischen Basis und erstem Prisma sind in der sehr stark überwiegenden Zahl der Fälle pyramidal, nicht rhomboëdrisch angelegt. Öfters ist Hemimorphismus in Richtung der Axe c wahrzunehmen (ZnO; BeO; ZnS; CdS; AgJ).

Die Formähnlichkeiten sind bei den meisten der oben angeführten Körpern unmittelbar durch wirklich vorhandene Flächen gegeben. Als besonders kennzeichnend für diese Formenwelt muss man die Pyramide P (10$\bar{1}$1) erklären. Sie kommt allein oder mit anderen Protopyramiden vor bei Mg; Be; Cd; (IrOs); ZnO; BeO; ZnS; CdS; FeS; NiSb; AgJ; H_2O; SiO_2. Auch $\frac{1}{2}$P (10$\bar{1}$2) und 2P (20$\bar{2}$1) treten oft auf. $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4) spielt eine Rolle als Zwillingsfläche und kommt auch als Krystallfläche vor. Im Überblick über die Formen erscheinen die meisten Glieder des Typus recht gut miteinander verknüpft. Bedenken über ihre Zugehörigkeit könnte man vielleicht bei einigen wenig untersuchten Stoffen haben, so beim Covellin CuS. Es wird dieser Körper zuweilen trotz holoëdrischer Entwickelung für tetartoëdrisch erklärt und mit Zinnober zusammengestellt. Man wird mit Retgers ihn vielleicht besser, wie hier geschehen, an ZnS, CdS gliedern; zwar erscheint an ihm dann nicht eine einfache Form wie P (10$\bar{1}$1), $\frac{1}{2}$P (10$\bar{1}$2) oder 2P (20$\bar{2}$1), sondern $\frac{5}{2}$P (50$\bar{5}$2), welche Gestalt aber auch bei CdS vorkommt, und $\frac{5}{8}$P (50$\bar{5}$8). Man muss, ehe man CuS ganz sicher stellen kann, sei es bezüglich Isomorphie oder Isotypie, weitere Untersuchungen abwarten. CdJ_2

weist an Pyramidenflächen 2P (2021) auf, PbJ_2 das charakteristische oben erwähnte $\frac{3}{4}$P (3034) und ferner $\frac{5}{4}$P (5054).

Trotz des bereits betonten sehr häufigen holoëdrischen Habitus erscheint es nicht ausgeschlossen, dass öfter in Wirklichkeit bei Gliedern des Magnesiumtypus rhomboëdrische Symmetrieverhältnisse vorhanden sind, bezw. Rhomboëdrie verbunden mit Hemimorphismus, also Tetartoëdrie herrscht. Andeutungen dafür finden sich in gelegentlicher rhomboëdrischer Entwickelung besonders bei den auch hemimorph beobachteten H_2O und AgJ. Nach den Erfahrungen, welche mit Hilfe der Ätz- und Bestäubungsmethode erzielt sind, kann man von keinem holoëdrisch aussehenden Körper behaupten, dass er es auch sei, ehe nicht physikalische Untersuchungen seinen Symmetriegrad sicher gestellt haben. Ätzversuche deuten bei ZnO auf Nichtvorhandensein von Rhomboëdrie, vielmehr nur auf Hemimorphismus. Andererseits zeigen Structurverhältnisse beim Eis Rhomboëdrie an. Wird später Rhomboëdrie bei einer Anzahl der obigen Körper nachgewiesen, so ist es gewiss dann doppelt merkwürdig, dass sie in der übergrossen Zahl der Fälle diese Symmetrie so sehr verschleiern. Die zum Magnesiumtypus vereinigten Körper mögen z. Th. holoëdrisch, hemiëdrisch und tetartoëdrisch sein. Wenn man im Falle des Isomorphismus wohl mit Recht eine Zugehörigkeit der zu vereinigenden Körper zu einer der 32 Gruppen verlangt, so erscheint dies nicht geboten bei der sich zunächst ganz nach äusseren geometrischen Verhältnissen richtenden Isotypie. Letztere versucht allein äussere Formähnlichkeiten zu erklären, die ja öfter über den Rahmen selbst der üblichen sechs Systeme übergreifen.

Gerade hierfür bietet der Magnesiumtypus ein schönes Beispiel im Kupferglanz. Auch er ist als dreiatomiges Cu_2S chemisch einfach und erinnert trotz seines rhombischen Systems durch pseudohexagonale Ausgestaltung ausserordentlich an den Magnesiumtypus, dem man ihn zurechnen muss.

		Prismenwinkel	Basis zur Stammpyram.	a : b : c
Magnesium Mg	hexagonal	120°	117° 51′	0,5774 : 1 : 0,9463
Kupferglanz Cu_2S	rhombisch	119° 35′ 2″	117° 23′ 40″	0,5822 : 1 : 0,9709

Diese thatsächlichen Ähnlichkeiten sind mit Hilfe von Isomorphismus und Morphotropie nicht verständlich, durch den Charakter der beiden Substanzen als chemisch einfache Körper, die eben der Isotypie unterliegen, eher zu erklären.

Sieht man sich, wie bei den anderen Typen, bei mehr als dreiatomigen Körpern nach dem Auftreten der Magnesiumgestalt um, so kann man als Beispiel nehmen Chrysoberyll, vielleicht auch wohl $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3.

	Prismenwinkel	Basis zur Stammpyram.	a : b : c
Magnesium Mg	120°	117° 51′	0,5774 : 1 : 0,9463
Chrysoberyll $BeO . Al_2O_3$.	119° 46′ 34″	118° 5′ 26″	0,5800 : 1 : 0,9400
Antimonchlorür $SbCl_3$ . .	120° 42′ 12″	118° 55′ 46″	0,5692 : 1 : 0,9012
Antimonbromür $SbBr_3$ . .	120° 11′ 20″	117° 57′ 33″	0,5752 : 1 : 0,9393
Antimonjodür SbJ_3 . . .	120° 0′	—	0,5774 : 1

Chrysoberyll ist in obiger Aufstellung noch deutlich pseudohexagonal, von den Halogenverbindungen bildet SbJ_3 120-gradige Blättchen, die ihre Beziehung zum hexagonalen System überdies noch dadurch kundgeben, dass sie sich bei 114° in eine hexagonale Substanz mit der optischen Axe senkrecht zur früheren pseudohexagonalen Basis umwandeln, während bei den bislang bekannten Gestalten von $SbBr_3$ und $SbCl_3$ die Anklänge an hexagonale Formen schon nicht mehr durch die Gestalt unmittelbar anschaulich hervortreten.

Es ist schon betont worden, dass man Retgers den Hinweis verdankt, dass die chemisch einfachen Körper vorwiegend regulär und hexagonal sind, eine Thatsache, auf welche nach van't Hoff auch schon Buys-Ballot hingewiesen hat. Ich konnte dann weiter zeigen, dass innerhalb des hexagonalen Systems unter den in Rede stehenden Körpern drei bestimmte Typen, der eben behandelte Arsentypus, Quarztypus und Magnesiumtypus, vorkommen. Es könnte nun überraschen, statt einer einzigen Formentwickelung drei Typen zu finden. Es erinnert dies an die Verhältnisse des Polymorphismus, wie sie beim Isomorphismus in Betracht kommen, selbst insofern, als hier, wie öfter dort zwischen den verschiedenen Gleichgewichtslagen Anklänge der drei Typen untereinander bestehen. Auch den regulären Typus kann man noch heranziehen, dessen Würfel zwischen den würfelähnlichen Rhomboëdern des Arsen-

und Quarztypus steht. Die drei hexagonalen Typen sind geometrisch so verbunden, dass R (10$\bar{1}$1) des Arsentypus die Stammpyramide des Magnesiumtypus gerade abstumpft und andererseits R (10$\bar{1}$1) des Quarztypus dasselbe mit P2 (11$\bar{2}$2) des Arsentypus macht. Auch kann man diese Beziehungen noch anders und anschaulicher ausdrücken.

Was die geometrische Beziehung der Glieder des Magnesiumtypus zum regulären System anlangt, so sei vermerkt, dass der Würfel und das Oktaëder, wenn man sie in bekannter Art rhomboëdrisch aufstellt, ihre Winkelanaloga in zwei Pyramiden des Magnesiumtypus finden, nämlich in $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4), welche Gestalt eine Rolle als Zwillingsfläche spielt, und in $\frac{3}{2}$P (30$\bar{3}$2), also in Formen, deren c-Schnitte im Verhältniss 1 : 2 stehen, wie die von Würfel und Oktaëder in rhomboëdrischer Stellung. Zerfällt man die genannten Pyramiden in ihre sich ergänzenden Rhomboëder, so treten mit denen des regulären Systems sehr ähnliche Winkel auf. Man hat:

Würfelkante	= 90°	Oktaëderkante . . .	= 109° 28′ 16″
Rhomboëderrandkante von $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4) z. B. bei Mg	= 90° 8′ 20″	Rhomboëderrandkante von $\frac{3}{2}$P (30$\bar{3}$2) z. B. bei Mg	= 109° 33′ 18″

Das in Rede stehende Rhomboëder von $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4) stellt somit mit seinen sechs Flächen fast genau den Würfel und die Combination des Rhomboëders von $\frac{3}{2}$P (30$\bar{3}$2) und der Basis mit ihren 6 + 2 = 8 Flächen fast genau das reguläre Oktaëder dar, denn nicht nur die Rhomboëderrandkante von $\frac{3}{2}$P (30$\bar{3}$2) ist fast gleich dem Oktaëderwinkel (109° 28′ 16″), sondern auch der Winkel dieses Rhomboëders zur Basis, der 109° 24′ 15″ beträgt. In beiden Fällen handelt es sich also bei den Abweichungen von den regulären Gestalten des Würfels und Oktaëders nur um ein paar Minuten. Es ist zu erwähnen, dass Beziehungen zum regulären System bei verschiedenen Körpern des Mg-Typus schon früher, z. B. von G. v. Rath, erkannt sind.

Andererseits kann man den Magnesiumtypus mit dem Arsen- und Quarztypus, wie ersichtlich, geometrisch folgendermaassen verbinden. Zwei besonders hervorzuhebende Pyramiden der Körper des Mg-Typus sind P (10$\bar{1}$1) und $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4). Erstere Gestalt hat Bedeutung insofern, als sie sehr häufig als Krystallfläche bei den verschiedenen Körpern auftritt, die

zweite, wie erwähnt, weil sie sich aus den übrigen als Zwillingsfläche heraushebt. Diese beiden Pyramiden des Mg-Typus, P (10$\bar{1}$1) und $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4), stehen in einfacher Beziehung zu den Grundformen des As-Typus und Quarztypus insofern, als das Rhomboëder desArsens die Polkante der einen Gestalt, nämlich P (10$\bar{1}$1), und das Rhomboëder des Quarzes die Polkante der anderen Pyramide, nämlich $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4), gerade abstumpft. Es beträgt der Winkel:

R (10$\bar{1}$1) vom Arsen zur Basis . . . . = 121°41′41″	R (10$\bar{1}$1) vom Quarz zur Basis . . . . = 128°13′
Polkante von P (10$\bar{1}$1) z. B. von Mg } z. Basis = 121°23′13″	Polkante von $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4) z. B. von Mg } z. Basis = 129° 7′39″

Es erscheinen diese geometrischen Beziehungen nicht als Veranlassung zu Umstellungen der in Rede stehenden Körper, wie man ja auch der geometrischen Beziehung des Würfels zum rhomboëdrischen System zu Liebe ihn natürlich nicht krystallographisch auf die Spitze stellen wird.

Eine Reihe der krystallographisch untersuchten chemisch einfachen Körper ist tetragonal und zwar nach Retgers 5 % bei Elementen, 4,5 % bei zweiatomigen und 19 % bei dreiatomigen Verbindungen. Unter diesen tetragonalen Körpern findet man der Form nach zwei charakteristische Abtheilungen, den α-Zinntypus und den Rutiltypus.

Unter den Elementen sind α-Zinn und Bor tetragonal. Man kann diese Stoffe ihrer chemischen Natur nach, wie Retgers betonte, nicht für isomorph halten. Um so mehr muss ihre bekannte grosse geometrische Ähnlichkeit auffallen. Wenn als Erklärungsgrund Isomorphie fortfallen muss, so kann auch hier nur die Annahme erklärend eingreifen, dass chemisch einfache Körper unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, nur weil sie chemisch einfach sind, in bestimmten Formen krystallisiren. Unter den mehratomigen, chemisch einfachen Körpern hat TeO_2 die Form von α-Sn und B, so dass diese drei Körper trotz chemischer grosser Verschiedenheit geometrisch eng zusammengehören. Eine Parallelreihe des α-Zinntypus wird unter den chemisch einfachen Körpern durch den Anatas eröffnet, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich ist (S. 18). Vielleicht ist es bemerkenswerth, dass beim

Anatas die Pyramide $\frac{2}{3}$P (223) wohl entwickelt, ja als Träger von Flächenvereinigungen vorkommt. Die bekannte Ähnlichkeit zwischen Anatas (TiO_2) und HgCl, zwei chemisch sehr verschiedenen Körpern, erscheint nur durch die beiden gemeinsame chemische Einfachheit verständlich. Z. B. im Winkel 0P (001) : P (111) weichen Anatas, HgCl und HgJ um keine zwei Grad von einander ab.

Der Rutiltypus tritt in einer Mischung der Elemente Zn und Ca ($Zn_{12}Ca$) auf. Sie bildet eine einfache Pyramide, die man mit gleichen Abmessungen unter den mehratomigen, chemisch einfachen tetragonalen Körpern beim Rutil und seinen Verwandten vorfindet. Dass nun auch der Sellait, $MgFl_2$, wie schon länger bekannt, in seiner Entwickelung der Rutilgruppe so ähnlich ist, lässt sich gleichfalls nur unter dem Gesichtspunkte der Isotypie erklären. Auch HgJ_2 und AgFl kann man wohl zu dieser Gruppe ihrer Form nach stellen, wenn auch bei diesen selten untersuchten Körpern noch keine entsprechende Stammform, sondern 3P (331) bezw. 2P (221) bislang bekannt geworden ist.

Eine bemerkenswerthe Seitenstellung nimmt ZrO_2 ein. Man wird es in die Nähe von Rutil, TiO_2, u. s. w. stellen wollen. Die beiden an ihm bemerkten pyramidalen Formen schneiden, bezogen auf die c-Axe des Rutils, diese in $\frac{3}{2}$ bezw. 3, also in der That in sehr einfachen Abmessungen. Man hat schon früher aus Gründen der Isomorphie deshalb ZrO_2 neben TiO_2 u. s. w. gestellt, und so wird man es auch bei der Typenzusammenfassung thun müssen, wodurch dann zugleich die Verknüpfung der beiden erwähnten Reihen beim α-Zinntypus, die im selben Verhältniss stehen wie TiO_2 und ZrO_2, berechtigt erscheint.

Weiterhin zeigt die oktaëderartige Form der ZrO_2-Stammpyramide einen Anklang des Rutiltypus an das reguläre System an, ähnlich wie solche Beziehungen bei den hexagonalen Typen auftreten. Andererseits erkennt man keine deutlichen, einfachen Verknüpfungen zwischen α-Zinntypus und Rutiltypus.

Möge die Aufzählung der chemisch einfachen tetragonalen Körper hier folgen.

Der α-Zinntypus.

	a : c	a : $\frac{3}{2}$c	0P : P	0P : $\frac{3}{2}$P	Vorherrschende Erscheinungsweise
α-Zinn α-Sn	1 : 1,1571	1 : 1,7357	121° 25′ 45″	112° 9′ 58″	Protoprisma; Protopyramiden.
Bor B	1 : 1,1524	1 : 1,7286	121° 32′	112° 14′ 52″	„ „ ; Deuteroprisma.
Tellurdioxyd TeO_2	1 : 1,1076	1 : 1,6614	122° 33′	113° 3′ 20″	Protopyramiden.
	a : $\frac{2}{3}$c	a : c	0P : $\frac{2}{3}$P	0P : P	
Anatas TiO_2	1 : 1,1847	1 : 1,7771	120° 49′ 50″	111° 41′ 50″	Protopyramiden; Proto- und Deuteroprisma.
Quecksilberchlorür HgCl	1 : 1,1609	1 : 1,7414	121° 20′ 42″	112° 6′	Protopyramiden; Deuteropyramiden und Proto- und Deuteroprismen.
Quecksilberjodür HgJ	1 : 1,1151	1 : 1,6726	122° 22′ 50″	112° 55′	Protopyramide; Deuteroprisma; Basis.

Der Rutiltypus.

	a : c	a : $\frac{3}{2}$c	0P : P	0P : $\frac{3}{2}$P	Vorherrschende Erscheinungsweise
Zinkcalcium ($Zn_{12}Ca$)	1 : 0,6531	1 : 0,9797	137° 16′ 20″	125° 49′ 12″	Deuteropyramide.
Rutil TiO_2	1 : 0,6442	1 : 0,9663	137° 39′ 55″	126° 11′ 44″	Protoprisma und Protopyramiden; Deuteroprisma; Deuteropyramiden.
Zinnstein SnO_2	1 : 0,6723	1 : 1,0085	136° 26′ 44″	125° 2′ 10″	Protoprisma; Protopyramide; auch ditetragonale Pyramiden.
Polianit MnO_2	1 : 0,6647	1 : 0,9971	136° 46′ 14″	125° 20′ 39″	Protoprisma; Protopyramide.
Plattnerit PbO_2	1 : 0,6764	1 : 1,0146	136° 16′ 17″	124° 52′ 26″	Deuteroprisma; Deuteropyramide.
Molybdändioxyd MoO_2	1 : 0,5782	1 : 0,8726	140° 43′ 38″	129° 11′ 30″	Protoprisma; Protopyramide; Deuteropyramiden; auch mPn.
Rutheniumdioxyd RuO_2	1 : 0,6924	1 : 1,0386	135° 36′ 7″	124° 14′ 53″	Protoprisma und Protopyramide; Deuteroprisma und Deuteropyramide.
Fluorsilber AgFl	1 : 0,6826	1 : 1,0239	136° 0′ 37″	124° 37′ 44″	Protopyramiden.
Sellait $MgFl_2$	1 : 0,6619	1 : 0,9928	136° 53′ 30″	125° 27′ 32″	Deuteroprisma; Deuteropyramide.
Quecksilberjodid HgJ_2	1 : 0,6656	1 : 0,9984	136° 43′ 55″	125° 18′ 28″	Basis; Protopyramide.
	a : $\frac{2}{3}$c	a : c	0P : $\frac{2}{3}$P	0P : P	
Zirkonerde ZrO_2	1 : 0,6707	1 : 1,0061	136° 30′ 54″	125° 6′ 0″	Protopyramide und Protoprisma; Deuteropyramide und Protoprisma.

Man kann nach den Erfahrungen bei den hexagonalen Typen erwarten, dass auch mehr als dreiatomige Körper die beiden tetragonalen Typen wieder aufleben lassen. In dieser Hinsicht darf an die Ähnlichkeit von Bor mit Hausmannit (Mn_3O_4), von Zinnstein mit Zirkon oder Thorit, Xenotim u. s. w., oder von ZrO_2 und Braunit (Mn_2O_3) erinnert werden. Natürlich lässt sich nicht bestreiten, dass man in solchen Fällen, bei denen man die Grenzen der chemischen Einfachheit überschreitet, dem „Zufall" leicht begegnen kann, und entscheidendes Gewicht darf auf solche Zusammenstellungen bislang nicht gelegt werden, während man andererseits innerhalb des Bezirks chemisch einfacher Körper, eben weil hier ein gemeinsames Band die Substanzen verknüpft, die angetroffenen Formregelmässigkeiten eher für nicht zufällige halten wird.

Es bleibt nun noch eine kurze Betrachtung chemisch einfacher rhombischer Körper übrig. Die auffallende pseudohexagonale Entwickelung des an den Magnesiumtypus deutlich sich anlehnenden Kupferglanzes (Cu_2S) ist bereits erwähnt. Im β-Sn tritt eine selbständige Gestaltung zu Tage, die merkwürdigerweise bei Oxyden wieder auftaucht, auch in pseudorhombischer Form.

β-Zinntypus.

	a : b : c	0P : P	$\infty P\bar{\infty}$: P	$\infty P\breve{\infty}$: P
1. β-Sn	0,3874 : 1 : 0,3558	135° 26′ 5″	130° 52′ 10″	104° 41′ 3″
2. Valentinit Sb_2O_3	0,3911 : 1 : 0,3367	137° 14′ 59″	129° 12′ 40″	104° 18′ 52″
3. Wismuthoxyd Bi_2O_3	0,4083 : 1 : 0,3549	136° 48′ 21″	129° 19′ 22″	104° 59′ 42″

Vorherrschende Erscheinungsweise: 1. Tafelförmig nach $\infty P\breve{\infty}$. 2. Tafelförmig nach $\infty P\breve{\infty}$, oder prismatisch nach c oder a. 3. Prismatisch nach c.

Pseudorhombische Substanz.

	a : b : c	0P : —P	$\infty P\bar{\infty}$: —P	$\infty P\grave{\infty}$: —P
Claudetit As_2O_3 .	0,4040 : 1 : 0,3445	139° 5′ 20″	131° 8′ 11″	104° 12′

Vorherrschende Erscheinungsweise: Tafelförmig nach $\infty P\grave{\infty}$ (010).

Augenscheinlich werden im rhombischen System, also bei niedrigerer Symmetrie als bei den vorhergehenden Typen, die Beziehungen chemisch einfacher Körper undeutlicher. So sind

z. B. beim Arsenkies (FeAsS) nur noch in einer Zone Anklänge an die hexagonalen Typen vorhanden, die sich auch in sechsstrahligen Zwillingsbildungen zeigen, und bei anderen schwinden solche Beziehungen anscheinend ganz, ebenso wie bei den spärlichen monoklinen und triklinen chemisch einfachen Körpern.

Das Bestehen der Isotypie ist bislang lediglich eine Erfahrungssache. Bei jedem neu erforschten, chemisch einfachen Körper wird man sich zu fragen haben, ob er in den Rahmen der aufgestellten Typen passt oder nicht.

Als neu untersuchter chemisch einfacher Körper erweckt mithin der Carborund (CSi) in der in Rede stehenden Frage Interesse. Krystallographische Beobachtungen an dieser Substanz haben B. W. Frazier[1] und F. Becke[2] gemacht, welch' letzterer mit seinen geometrisch-krystallographischen Untersuchungen auch werthvolle physikalische über die Symmetrie der Substanz verband.

Nach den übereinstimmenden Darlegungen der genannten Forscher sind die Carborundkrystalle hexagonale Tafeln mit vorherrschenden End- und schmalen Randflächen. „Deutliche Anzeichen rhomboëdrischer Entwickelung sind aus der Vertheilung der Randflächen nicht zu entnehmen“ (F. Becke). Indess konnte F. Becke durch Ätzversuche rhomboëdrische Hemiëdrie und überdies Hemimorphismus in Richtung der Axe c nachweisen. Von Flächen sind am Carborund bekannt ausser Basis und erstem Prisma solche aus der Zone dieser beiden Gestalten mit den Axenschnitten auf $c = \frac{1}{5}; \frac{4}{5}; \frac{10}{11}; 1; \frac{5}{4}; \frac{4}{3}; \frac{10}{7}; 2; \frac{5}{2}; 4; \frac{19}{4}; 5; 10$, die als positive und negative Formen aber nicht unterschieden werden können. $a : c = 1{,}2264$ (Frazier); $= 1{,}2243$ (F. Becke).

Wie man aus den z. Th. ziemlich verwickelten Zeichen wohl schon erschliessen darf, neigen die Carborundkrystalle zur Ausbildung von Vicinalflächen. Nach F. Becke kommen bei den Winkelmessungen „mehrfache, auf Vicinalflächen hindeutende Reflexe oft vor“.

---

[1] The journal of the Franklin Institute. **136**. 287. 1893.

[2] Zeitschr. f. Krystallographie. **24**. 537. 1895.

Frazier fand an den bläulichgrünen und blauen Carborundkrystallen holoëdrischen Habitus, rhomboëdrischen bei den von ihm gemessenen gelblichgrünen, die nach Richards[1] übrigens auch ein höheres specifisches Gewicht besitzen als die bläulichen, so dass eine genaue Untersuchung auf etwaiges Bestehen zweier Modificationen wohl noch wünschenswerth ist.

Fasst man die oben erwähnten krystallographischen Eigenthümlichkeiten des Carborunds zusammen, so kann man sagen, es liegt in ihm ein hexagonaler, nach der Basis tafeliger Körper vor, mit vielen z. Th. als Vicinalbildungen anzusehenden Randflächen, deren Vertheilung im Allgemeinen Rhomboëdrie nicht erkennen lässt, welch' letztere aber durch Ätzversuche nachgewiesen ist. Durch solche Versuche tritt ferner ein Hemimorphismus nach Axe c deutlich heraus.

Nach diesen Merkmalen liegt ein Vergleich des chemisch einfachen CSi mit den Gliedern des Magnesiumtypus nahe. Auch diese Körper sind hexagonal, zumeist von holoëdrischem Habitus, zuweilen mit Andeutungen von Rhomboëdrie und Merkmalen des Hemimorphismus. Es würde sich fragen, ob auch in den Winkelneigungen der von der Natur gegebenen Pyramiden am Carborund Übereinstimmung mit den Gliedern des Magnesiumtypus herrscht.

Eine besonders häufige Form bei den letzteren ist die Grundform P(10$\bar{1}$1). Ihr Winkel zur Basis beträgt z. B. bei Magnesium

$$117^0\,51'$$

bei den übrigen Gliedern des Typus, wie aus der Tabelle S. 11 u. 12 zu ersehen ist, ein Weniges mehr oder weniger.

Es ist nun gewiss bemerkenswerth, dass auch beim Carborund eine Form mit dem ganz ähnlichen Winkel von

$$117^0\,56'\,49''$$

als beobachtete Gestalt angegeben wird. Sonach ist ersichtlich, dass diese bei den Gliedern des Magnesiumtypus so sehr verbreitete und auch wieder beim Carborund gefundene charakteristische Gestalt die neue Substanz CSi eng mit den wie sie chemisch einfachen Körpern des Magnesiumtypus verknüpft.

[1] The journal of the Franklin Institute. **136**. 289. 1893.

Sie ist beim Carborund nicht zur Grundform genommen, welche Stammform sie aber natürlich auch hätte abgeben können, zumal sie eine am Carborund häufige und wohlentwickelte Form ist. Die von Frazier zur Grundform gewählte Gestalt, welche durch ein von ihr beherrschtes Zwillingsgesetz ausgezeichnet ist, macht zur Basis einen Winkel von

$$125^0\,16'\,27''.$$

Beim Magnesiumtypus ist nach demselben Gesetz [hier $\frac{3}{4}$P(30$\bar{3}$4)] z. B. der Tridymit verzwillingt. Bei ihm hat diese Gestalt zur Basis einen Winkel von

$$125^0\,18'\,20''.$$

Fernerhin besitzt der Carborund eine Gestalt mit dem Axenschnitt auf c = 2 und den Winkel zur Basis von

$$109^0\,28'\,40''.$$

Beim Greenockit, der ja bei der grossen Übereinstimmung der Glieder des Magnesiumtypus ebenso gut zum Vergleich dienen kann wie das Magnesium, hat die entsprechende Gestalt $\frac{3}{2}$P(30$\bar{3}$2) eine Neigung zur Basis von

$$109^0\,36'\,40''.$$

Anscheinend eine Vicinalfläche am Carborund ist die mit dem $\frac{10}{11}$ c-Schnitt. Sie hat den Winkel zur Basis von

$$127^0\,50'\,18''.$$

Die Normalfläche $\frac{2}{3}$P(20$\bar{2}$3) des Magnesiumtypus hat beim Greenockit einen Winkel zu 0P(0001) von

$$128^0\,42'.$$

Somit kann wohl kein Zweifel sein, dass Ähnlichkeiten auch in den Winkelgrössen zwischen dem Carborund und den unter sich wieder sehr ähnlichen Gliedern des Magnesiumtypus bestehen.

Des übersichtlicheren Vergleichs wegen könnte man beim Carborund dieselbe Form zur Grundgestalt nehmen, welche sonst beim Magnesiumtypus als solche aufgestellt ist. Wie erwähnt sind ausser Basis und erstem Prisma am Carborund in der Zone dieser beiden Flächen Formen bekannt mit folgenden Axenschnitten auf c (= 1,2243):

$$\tfrac{1}{5};\ \tfrac{4}{5};\ \tfrac{10}{11};\ 1;\ \tfrac{5}{4};\ \tfrac{4}{3};\ \tfrac{10}{7};\ 2;\ \tfrac{5}{2};\ 4,\ \tfrac{19}{4};\ 5;\ 10.$$

Bei der Prüfung einer Umformung auf etwaige natürliche Berechtigung bezw. unnatürliche Gewaltsamkeit wird man bei einem Körper wie dem Carborund, der zu Vicinalflächenbildungen neigt, besonders an die Gestalten mit einfachen Axenschnitten sich halten und ihre neuen Symbole mit den alten vergleichen müssen. Etwaige Vicinalflächen werden weniger in's Gewicht fallen. In der Umformung zwecks Anlehnung des Carborunds an den Magnesiumtypus könnte man für die erwähnten Gestalten vielleicht folgende Symbole schreiben[1].

$$\text{Für } \tfrac{1}{5};\ \tfrac{4}{5};\ \tfrac{10}{11};\ 1;\ \tfrac{5}{4};\ \tfrac{4}{3};\ \tfrac{10}{7};\ 2;\ \tfrac{5}{2};\ 4;\ \tfrac{19}{4};\ 5;\ 10:$$
$$\tfrac{1}{7};\ \tfrac{3}{5};\ \tfrac{15}{22};\ \tfrac{3}{4};\ \tfrac{15}{16};\ 1;\ \tfrac{15}{14};\ \tfrac{3}{2};\ \tfrac{15}{8};\ 3;\ \tfrac{7}{2};\ \tfrac{15}{4};\ \tfrac{15}{2}.$$
$$a : c = 1 : 1{,}6324.$$

Man bemerkt, dass einfache Schnitte bei der ursprünglichen Aufstellung im Allgemeinen es auch bei der zweiten sind. So wird $\frac{4}{5}$ zu $\frac{3}{5}$; 1 zu $\frac{3}{4}$; $\frac{4}{3}$ zu 1; 2 zu $\frac{3}{2}$; 4 zu 3, ein Zeichen, dass der Vergleich kein gewaltsamer ist, zumal ja nicht eine fingirte, sondern eine am Carborund bekannte und verbreitete Gestalt die Stammform abgiebt. Natürlich ist eine wirkliche Umformung der älteren Symbole keineswegs durchaus geboten, denn es handelt sich ja weniger um die äussere Formulirung als die Erkennung von Regelmässigkeiten. Um weiterhin Verwirrung in den krystallographischen An-

---

[1] Einfache und verwickelte Zeichen treten bei beiden Aufstellungen auf. Die letzteren sind z. Th. wohl auf Vicinalflächen zu einfachen Gestalten zurückzuführen, so die Formen mit den Schnitten $\frac{15}{16}$ und $\frac{15}{14}$ als Nachbargestalten, der Grundform, die sie nach oben und unten mit einer Winkelabweichung von + bezw. — etwa $1\frac{1}{2}^0$ umfassen. Auch $\frac{10}{11}R(10 . 0 . \overline{10} . 11)$ ursprünglicher Aufstellung ist wohl eine Vicinalbildung. Sie giebt den Schnitt $\frac{15}{22} = \frac{30}{44} = 0{,}6818\ldots$, wozu wohl $\frac{30}{45} = \frac{2}{3} = 0{,}6666\ldots$ als Normalschnitt gehören wird. Da für $\frac{1}{5}R(10\overline{1}5)$ keine Winkelangaben vorliegen, ist nicht ohne Weiteres zu beurtheilen, ob der neue Werth $\frac{1}{7} = \frac{3}{21}$, der oben angenommen ist, oder $\frac{3}{20}$ zu nehmen ist. Bezüglich der Umformung der Form mit dem Schnitt $\frac{19}{4}$ in ursprünglicher Aufstellung darf wohl, wie geschehen, statt des genauen $\frac{57}{16}$ der Werth $\frac{56}{16} = \frac{7}{2}$ in Anspruch genommen werden. Sichere Entscheidungen über solche Verhältnisse können wohl nur auf Grund grösserer, von mir z. Z. aber wegen Materialmangels nicht ausführbaren Reihen vergleichender Winkelmessungen gegeben werden, gleichwie etwaige Regelmässigkeiten bezüglich dieser Vicinalflächen erst nach solchen Erfahrungen aufgedeckt werden können. Sei es indess gestattet, auf das reichliche Wiederkehren der Zahl 15 im Zähler der Bruchcoëfficienten ($\frac{15}{2}$; $\frac{15}{4}$; $\frac{15}{8}$; $\frac{15}{14}$; $\frac{15}{16}$ vielleicht auch $\frac{15}{22}$) hinzuweisen.

gaben zu vermeiden, kann man das alte Axenverhältniss beibehalten wollen und die Beziehung des Carborunds zu den übrigen Gliedern der chemisch einfachen hexagonalen Substanzen durch besonderen Vermerk der gemeinsamen Gestalten zum Ausdruck bringen.

In dieser Hinsicht würde es sich auch andererseits nicht empfehlen, die zahlreichen Glieder des Magnesiumtypus nach dem Carborund umzudeuten. Es würde dann zwar eine Zwillingsfläche zur Grundform, aber weiterhin würde bei dieser Umdeutung an einer grossen Anzahl der in Rede stehenden Körper die Grundform fehlen, zu welcher Gestalt man doch mit Recht gern eine häufig auftretende Form macht. Ohne deshalb der Ansicht, dem Carborund seine bisherige Flächendeutung zu lassen, Berechtigung absprechen zu wollen, möchte ich dennoch, und zwar um die Einheitlichkeit in der Deutung der in Rede stehenden gestaltsverwandten Körper herbeizuführen, mir gestatten, vorzuschlagen, den Carborund in der angegebenen Weise umzudeuten[1].

Sein Vergleich mit den Gliedern des Magnesiumtypus könnte dann durch Zusammenstellung mit einem Angehörigen des erwähnten Typus, z. B. dem Magnesium, wie nachstehend erfolgen.

	a : c	Basis zur Grundform	Vorherrschende Erscheinungsweise
Magnesium Mg .	1 : 1,6391	117° 51′	0P; ∞P; Protopyramide.
Carborund CSi .	1 : 1,6324	117° 56′ 49″	0P; ∞P und viele Flächen in der Zone dieser Gestalten in scheinbar holoëdrischer, zuweilen in rhomboëdrischer Anordnung.

[1] Verf. macht diesen Vorschlag hiernach aus äusserlichen praktischen Gründen, um zunächst Einheitlichkeit zu erreichen. Es wird weit eher gelingen, die Umdeutung eines neuen Körpers durchzusetzen, als die einer Reihe lange bekannter. Eine grössere innere Berechtigung hat es zwar bei der sonst oft willkürlichen Wahl einer Grundform, Structurflächen, wie z. B. Spaltflächen und Zwillingsflächen, zu berücksichtigen, denn die Begrenzungsgestalten wechseln bekanntermaassen mit den äusseren Umständen der Krystallisation, die Structurflächen, wenigstens die Spaltflächen, nach den bisherigen Erfahrungen aber nicht. Sollte es sich mithin durch physikalische Untersuchungen ergeben, dass nicht P (10$\bar{1}$1), sondern $\frac{3}{4}$P (30$\bar{3}$4) structurell die grösste Bedeutung hat, so würde man letztere Gestalt beim Mg-Typus als Grundgestalt nehmen müssen.

Die Ähnlichkeit des Carborunds mit Gliedern des Magnesiumtypus umfasst noch einige andere Verhältnisse.

Von Frazier und F. Becke werden am Carborund Zwillingsbildungen erwähnt, bei denen die Basisflächen von zwei gesetzmässig vereinigten Individuen fast den Winkel zweier Oktaëderflächen (109° 28′ 16″) einschliessen, nämlich 109° 29′ (Frazier), 109′ 27′ 7″ (F. Becke) bezw. die Ergänzungswinkel 70° 31′ und 70° 32′ 53″. Ähnliches findet man auch beim Magnesiumtypus. Zwillingsebene ist $\frac{3}{4}$P (3034). Beim Tridymit machen die Basisflächen des Zwillings einen Winkel von 110° 8′. Beim Jodsilber (gleichfalls dem Magnesiumtypus angehörig) giebt es Zwillinge, deren Basisflächen einen Winkel von 70° 44′ miteinander bilden. Bei der letzterwähnten Substanz sind die Zwillingsbildungen, wie es auch beim Carborund vorkommt, so entwickelt, dass um ein centrales Individuum drei randliche ansitzen.

Überblickt man die geometrischen Verhältnisse beim Carborund, so ist seine Zugehörigkeit zu den Gliedern des Magnesiumtypus wohl nicht zu verkennen, und es hat sich der Erfahrungssatz, dass chemisch einfache Körper vorwiegend bestimmte typische Krystallformen ohne Rücksicht auf ihre besondere chemische Zusammensetzung aufweisen, um ein weiteres Beispiel vermehrt.

Würde es sich beim Carborund um eine Substanz handeln, die zu einer Reihe chemisch analog zusammengesetzter Körper der Art enge geometrische Ähnlichkeiten aufwiese, wie sie der genannte Körper mit den Gliedern des Magnesiumtypus besitzt, so würde man wohl nicht zögern, auf das Verhältniss des Isomorphismus zu prüfen. In Anbetracht mangelnder chemischer Analogie von CSi mit Be, Mg, Cd, BeO, ZnO, SiO_2, AgJ u. s. w. erscheint jedoch eine Verknüpfung dieser Substanzen durch das Band des Isomorphismus ausgeschlossen. Der Werthigkeit nach am nächsten würden sich noch stehen SiC und SiO_2. Jedoch auch das Verhältniss der Morphotropie ist nach dem chemischen Bestand und bei dem Mangel hervorstechender regelmässiger Abweichungen der in Rede stehenden Körper von einander wohl nicht aufstellbar. Und so erscheint die merkwürdige enge geometrische Verknüpfung des CSi mit den übrigen so verschieden zusammengesetzten Gliedern des

Magnesiumtypus durch die Annahme von Isomorphismus oder Morphotropie nicht erklärlich, hingegen durch Isotypie eher verständlich. Als chemisch einfacher Körper hat CSi, wie zahlreiche andere chemisch einfache Körper, eine nicht ihm allein eigenthümliche, sondern auch anderen stofflich ganz abweichenden, aber auch chemisch einfachen Körpern zukommende Krystallgestalt.

Fasst man zum Schluss die isotypen chemisch einfachen Körper nach ihrer stofflichen Natur gruppenweise zusammen, so gewinnt man durch Verringerung der Beispiele eine leichtere Übersicht. Es genügt z. B. als Vertreter von Cu, Ag, Au allein Au oder von As, Sb, Bi, auch gleich von S, Se, Te allein As anzuführen, da man ja schon wegen der chemischen Verwandtschaft der angeführten Stoffe ihnen ähnliche Formen zuzuschreiben geneigt sein wird. Verfährt man bei den übrigen Stoffen in gleicher Weise, so kann man als bislang bei den einzelnen Formentypen bekannte chemische Typen folgende durch Beispiele in einer Tabelle anführen, in welcher die chemische Verschiedenheit der untereinander stehenden krystallographisch ähnlichen Stoffe eines jeden Typus gut heraustritt.

Regulärer Typus	Hexagonale Typen			Tetragonale Typen		Rhombischer Typus
	1. Arsentypus	2. Quarztypus	3. Magnesiumtypus	1. α-Zinntypus	2. Rutiltypus	β-Zinntypus
Au	As	SiO_2	Mg	α-Sn	(Zn Ca)	β-Sn
Hg	Zn	HgS	(Ir, Os)	B	TiO_2	
Al	C		ZnO	TeO_2	AgFl	
C	NiS		ZnS	TiO_2	$MgFl_2$	
Si			AgJ	HgCl		
Pb			CSi			
P			H_2O			
Fe			SiO_2			
Pt			CdJ_2			

Hält man Oxyde und Sulfide für isomorph, so kann man auch ZnO oder ZnS noch fortlassen.

Nach den jetzigen Erfahrungen erscheint es besonders schwierig oder wohl gar unmöglich ohne eingehende physi-

kalisch-chemische Untersuchungen zwischen chemisch einfachen Körpern das Band des Isomorphismus zu knüpfen, da Schlüsse unter alleiniger Berücksichtigung der Krystallform gerade hier leicht täuschen können. Die Krystallgestalt einer Reihe von Körpern kann bereits in Folge gemeinsamer chemischer Einfachheit eine sehr ähnliche sein. Einige beachtenswerthe Beispiele findet man bezüglich dieser Verhältnisse, wie oben an einzelnen Stellen erwähnt ist, bereits unter den Elementen. Es ist schon lange bekannt, dass z. B. As, Sb, Bi in enger krystallographischer Beziehung mit (Ir, Os) stehen. Das Arsenrhomboëder stumpft die Pyramide des (Ir, Os) gerade ab. Man ist deshalb geneigt gewesen, zwischen (Ir, Os) und As u. s. w. Isomorphismus anzunehmen. Die Übereinstimmung beruht aber wohl nur auf den Beziehungen zwischen isotypen Körpern. Die chemische Natur von (Ir, Os) einerseits und As, Sb, Bi andererseits lässt schwerlich einen Isomorphismus zu. Dasselbe gilt von Arsen und Zink. Ebenso ist es mit Bor und Zinn, die verschiedentlich für isomorph gehalten wurden, z. B. auch vom Verfasser. Es scheint, sie sind nur in Folge von Isotypie formengleich. Ihre chemische Natur ist nicht sehr ähnlich. Dieselben Verhältnisse lassen sich natürlich auch auf Verbindungen übertragen. Bei der Beurtheilung chemischer Verwandtschaft wird man sich zunächst an das natürliche System der Elemente halten, allerdings dabei bedenken müssen, dass beim Wechsel der Werthigkeit die Verwandtschaftsverhältnisse sich ändern.

Zu erwähnen ist noch, dass zuweilen auch einiges Gemeinsame in physikalischen Eigenschaften bei isotypen Körpern besteht. Wenigstens fällt es beim Magnesiumtypus auf, dass bei sämmtlichen durchsichtigen dieser hexagonalen Körper positive Doppelbrechung herrscht. Auch Carborund ist positiv doppelbrechend.

Mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Hochschule zu Hannover.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: 1897_2

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: Isotypie bei chemisch einfachen Körpern und der Carborund 1-27