

Ueber Polymorphie und die optischen Anomalien von chlor- und bromsaurem Natron.

Von

Reinhard Brauns in Giessen.

Mit 8 Figuren.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen erstrecken sich auf die Polymorphie von chlor- und bromsaurem Natron und die optischen Anomalien ihrer regulären Mischkrystalle.

I. Polymorphie.

E. MALLARD¹ hat im Jahre 1884 chlor- und bromsaures Natron als dimorph erkannt, als er ihre Krystallisation unter dem Mikroskop verfolgte; beide Salze sind nach ihm regulär-tetartoëdrisch und hexagonal-rhomboëdrisch. Durch Mischversuche konnte MALLARD gleichzeitig feststellen, dass die rhomboëdrischen Modificationen mit salpetersaurem Natron isomorph seien und die Salze im Verhältniss der Isodimorphie stehen.

MALLARD liess einen Tropfen der concentrirten Lösung von chlorsaurem Natron auf einem Objectträger verdunsten und beobachtete, dass sich manchmal reguläre Krystalle, Würfel mit Tetraëder, bilden, dass aber meistens zuerst lebhaft doppelbrechende, fein verzweigte Wachstumsformen, oft auch isolirte, scharf umgrenzte Rhomboëder entstehen. Diese sind so stark doppelbrechend, dass sie schon bei sehr geringer

¹ E. MALLARD, Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates etc. Bull. de la Soc. min. de France. 7. 1884.

Dicke das Weiss der höheren Ordnung zeigen; im convergenten Licht sind die Krystalle als optisch einaxig zu erkennen. Der ebene Winkel des Rhomboëders wurde im Mittel zu $102,4^{\circ}$ bestimmt und hieraus der Winkel, den zwei Rhomboëderflächen mit einander einschliessen, zu $105,9^{\circ}$ berechnet. Die rhomboëdrischen Krystalle und ihre Wachstumsformen sind aber unbeständig; nach einiger Zeit verschwindet die Doppelbrechung und die Krystalle werden einfachbrechend und darum schwarz wie das durch die gekreuzten Nicols dunkle Gesichtsfeld: „cette tache noire se propage lentement suivant l'axe de la flèche en s'étendant à toutes les ramifications.“ Die Substanz des chlorsauren Natron war hiermit als dimorph erkannt. Dass die rhomboëdrische Modification mit der von salpetersaurem Natron isomorph sei, wurde aus Mischversuchen geschlossen; es konnten rhomboëdrische Mischkrystalle dargestellt werden, die bis zu $22,5\%$ Natriumchlorat enthielten. Ähnlich wie chlorsaures Natron verhält sich nach MALLARD bromsaures Natron mit dem Unterschied, dass die Umwandlung langsamer vor sich geht und nie ganz vollständig ist, so dass nachher in der regulär gewordenen Substanz noch einzelne doppelbrechende Theile liegen.

Die Richtigkeit dieser Beobachtungen MALLARD's ist später von einigen Forschern bestritten, von anderen bestätigt worden. O. LEHMANN, der in seiner Molecularphysik viele dimorphe Substanzen aufzählt und das Verhalten ihrer Modificationen beschreibt, nennt auch, unter Hinweis auf MALLARD's Entdeckung, das chlorsaure Natron¹, fügt aber hinzu, dass er selbst die Dimorphie nicht habe nachweisen können.

G. WYROUBOFF² behauptet, das chlorsaure Natron krystallisiere aus seiner reinen Lösung immer in isotropen Krystallen und die von MALLARD beobachteten doppelbrechenden, als rhomboëdrisch gedeuteten Krystalle bildeten sich nur aus einer Lösung, die chlorsaures Kali beigemischt enthält. Auch seien die doppelbrechenden Krystalle des chlorsauren Natron nicht rhomboëdrisch, wie MALLARD angiebt, sondern monoklin und isomorph mit denen des chlorsauren Kali. Diese monokline

¹ O. LEHMANN, Molecularphysik. 1. 435.

² G. WYROUBOFF, Nouvelles recherches sur la structure des cristaux doués du pouvoir rotatoire. Bull. de la soc. franç. de Min. 13. 227. 1890.

Modification soll man nach WYROUBOFF erhalten, wenn man ein Körnchen auf einem Objectträger schmilzt; es sollen dann die Theile des Krystalls, die mit der geschmolzenen Masse in Berührung sind, kurz ehe sie selbst schmelzen, Doppelbrechung erkennen lassen.

Im Gegensatz zu WYROUBOFF hat J. W. RETGERS¹ festgestellt, dass sich auch aus vollkommen reinem chlorsauren Natron die doppelbrechende Modification bildet und dass ihre Entstehung nicht an die Anwesenheit geringer Spuren von KClO_3 gebunden ist; über die Form dieser Modification äussert sich RETGERS weiter nicht.

Kürzlich hat W. OSTWALD² die rhomboëdrischen Krystalle beobachtet und nebenbei die Ansicht ausgesprochen, dass es sich hier wahrscheinlich um eine für gewöhnlich nicht beständige wasserhaltige Form des Natriumchlorats handle, deren Auftreten die grösste Ähnlichkeit mit dem des wasserhaltigen Kochsalzes unter gleichen Umständen habe. Für diese Ansicht habe ich einen Beweis nicht erbringen können, auch scheint mir der Verlauf der Umwandlung nicht dafür zu sprechen. Beim Natriumbromat ist allerdings von LÖWIG ein wasserhaltiges Salz beobachtet worden, das sich bei einer unter -4°C . liegenden Temperatur bildet, dies ist jedoch, wie sich mit aller Sicherheit nachweisen liess, mit den hier zu beschreibenden doppelbrechenden Krystallen von Natriumbromat nicht identisch, denn diese sind wasserfrei.

Auf Grund meiner eigenen Beobachtungen, deren Resultat ich theilweise schon an anderer Stelle³ kurz mitgetheilt habe, kann ich die Angaben von MALLARD und RETGERS im Allgemeinen bestätigen, in einigen Punkten ergänzen und erweitern, namentlich durch den Nachweis, dass chlor- und bromsaures Natron ausser der regulären und rhomboëdrischen noch eine rhombische Modification bilden.

Die doppelbrechenden Modificationen des chlorsauren Natron entstehen in stark übersättigter Lösung, wenn man

¹ J. W. RETGERS, Über die Dimorphie des Natriumchlorats. Zeitschr. f. Krystallogr. **23**. 266. 1894.

² W. OSTWALD, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **22**. 300. 1897.

³ R. BRAUNS, Chemische Mineralogie. p. 206. 1896.

diese ruhig der Verdunstung überlässt; aus bewegter Lösung entstehen die regulären Krystalle. Am besten lässt sich dies beobachten, wenn man einen Tropfen der Lösung auf einem Objectträger verdunsten lässt und, nachdem sich doppelbrechende Krystalle gebildet haben, mit einem Platindraht in ihm rührt. Es entstehen dann plötzlich viele kleine reguläre Würfel, die sich schnell vergrössern und zwar auf Kosten der doppelbrechenden Krystalle, die in dem Maasse gelöst werden und verschwinden, wie die regulären wachsen; die reguläre Modification ist demnach die schwerer lösliche. Kommt ein wachsender regulärer Krystall mit einem doppelbrechenden in Berührung, so führt er sofort dessen Umwandlung herbei, in der gleichen Weise wie ein rhombischer Krystall von Kalisalpeter einen rhomboëdrischen auflöst und umwandelt, wenn er ihn bei seinem Fortwachsen erreicht.

Aus der Form und dem optischen Verhalten der doppelbrechenden Krystalle von Natriumchlorat kann man leicht erkennen, dass sie zwei verschiedenen Modificationen angehören, von denen die eine häufigere, optisch einaxig rhomboëdrisch, die andere optisch zweiaxig und wahrscheinlich rhombisch ist. Die Rhomboëder löschen nach den Diagonalen aus und sind im convergenten Licht deutlich als einaxig zu erkennen; ihr optischer Charakter ist negativ. Ihre Wachstumsformen, sowie die isolirt liegenden Rhomboëder werden vor dem Eintrocknen des Tröpfchens in die reguläre Modification umgewandelt und zwar oft unter Erhaltung ihrer Form, so dass nun einfachbrechende Rhomboëder vorliegen. Ist der Krystall nach der Umwandlung noch von Lösung umgeben, so wächst er regulär weiter, indem aus dem Rahmen seiner Form kleine Würfel hervorstehen, die so gegen die erste Form orientirt sind, dass eine trigonale Axe mit der Hauptaxe des Rhomboëders zusammenfällt. Bisweilen kann man beobachten, dass ein Krystall an dem einen Ende noch als rhomboëdrische Modification weiterwächst, während er am anderen Ende schon regulär geworden ist und hier als reguläre Modification wächst.

Die Umwandlung der rhomboëdrischen Modification in die reguläre kann durch Erwärmen beschleunigt werden, während es nicht gelingt, die reguläre Modification in festem Zustand, ohne vorhergegangene Lösung in die rhomboëdrische

überzuführen; auch aus dem Schmelzfluss habe ich nur die reguläre Modification krystallisiren sehen.

Von der anderen, optisch zweiaxigen Form des chlorsauren Natron habe ich deutliche, isolirt liegende Krystalle nicht beobachtet, sondern nur Wachstumsformen, die aus dicht neben- und übereinander liegenden Täfelchen bestehen, oft stark gekrümmt und sehr stark doppelbrechend sind. Auch sie gehen unter Erhaltung ihrer Form in die reguläre Modification über, und es ist nicht möglich, die eine oder andere doppelbrechende Modification dauernd zu bewahren. Chlorsaures Natron kann demnach aus seiner rein wässerigen Lösung in einer stabilen und zwei labilen Formen krystallisiren, regulär, rhomboëdrisch und rhombisch. Die mikrochemische Prüfung ergab Abwesenheit von Kalium; die Behauptung von WYROUBOFF, die doppelbrechenden Krystalle bildeten sich nur aus einer $KClO_3$ -haltigen Lösung, ist somit hinfällig.

Wenn man bromsaures Natron in der gleichen Weise auf einem Objectträger verdunsten lässt, so scheiden sich aus der ruhig stehenden Lösung gleichfalls zuerst doppelbrechende Krystalle aus, meist in zierlichen, vielfach verzweigten Wachstumsformen, bei denen die einzelnen Zweige und Ästchen oft recht beträchtlich gekrümmt sind. Sie bestehen wieder aus vielen schuppenartig übereinander liegenden rhombischen Täfelchen, besitzen starke Doppelbrechung und sind, wie es scheint, immer nur optisch zweiaxig, rhomboëdrische, optisch einaxige Formen konnten mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Neben den Wachstumsformen trifft man manchmal isolirte Kryställchen, die rhombischen oder sechsseitigen Umriss haben. Die rhombischen Täfelchen haben einen stumpfen Winkel von ungefähr 118° , löschen nach den Diagonalen aus, und in die Richtung der kürzeren Diagonale fällt die kleinere optische Elasticitätsaxe. Die Täfelchen mit sechsseitigem Umriss entstehen aus diesen dadurch, dass bald die stumpfe, bald die spitze Kante abgestumpft wird. Unter der Voraussetzung, dass die Tafelfläche der Basis eines rhombischen Prismas entspricht, wäre $a : b = 0,6008 : 1$; für Kalisalpeter ist $a : b : c = 0,5910 : 1 : 0,7010$. Die Formen des rhombischen bromsauren Natron und salpetersauren Kali stehen sich also zweifellos nahe.

Bei der Umwandlung der rhombischen Modification in die reguläre bleibt die Form erhalten, so dass nun einfachbrechende rhombische Wachstumsformen und einfachbrechende rhombische Tafeln vorliegen. Beginnt die Umwandlung vor vollständiger Verdunstung des Tropfens, so wird wieder die rhombische Modification von der regulären ganz oder theilweise aufgezehrt, ein Zeichen, dass sie leichter löslich ist als die reguläre.

Wenn somit auch die rhombische Modification in die reguläre meist bald umgewandelt wird, so ist sie doch bestandfähiger als die entsprechende des chlorsauren Natron, und es gelingt, Präparate zu erzielen, die nur die rhombische Modification enthalten, und es ist möglich, diese lange Zeit zu bewahren. An solchen Präparaten liess sich mit aller Sicherheit nachweisen, dass Dimorphie vorliegt und dass sich die doppelbrechenden Krystalle nicht etwa durch einen Wassergehalt von den einfachbrechenden unterscheiden. In einem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure blieben sie unverändert, während ein daneben gelegter Alaunkrystall bald durch Wasserverlust getrübt wurde. Erwärmte man ein getrocknetes Präparat der doppelbrechenden Modification unter einem lose aufgelegten Deckgläschen, so trat bald die Umwandlung in die einfachbrechende Form ein, aber von Wasser war an dem Deckgläschen keine Spur zu entdecken. Die Umwandlung selbst verlief ganz so wie bei anderen dimorphen Substanzen, und aus ihrem Verlauf allein kann man schon schliessen, dass dies keine Umwandlung einer wasserhaltigen Verbindung in eine wasserfreie ist und auch alle anderen Beobachtungen sprechen dafür, dass hier Polymorphie vorliegt.

Aus einer gemischten Lösung von chlor- und bromsaurem Natron scheiden sich oft gleichfalls Krystalle der doppelbrechenden Modificationen aus, die aber immer sehr unbeständig sind. Wenn sich hierbei zuerst prismatische Krystalle der rhombischen Modification bilden, so kann man manchmal sehr interessante Umwandlungen beobachten. Innerhalb der rhombischen Krystalle entstehen plötzlich Rhomboëder, die die ersteren schnell aufzehren und gesetzmässig gegen ihre Form orientirt sind, so dass beide gleichzeitig auslöschten und die Hauptaxe in den Rhomboëdern mit der Längs-

kante der rhombischen Krystalle zusammenfällt. Nach kurzer Zeit geht die rhomboëdrische Modification unter Erhaltung der Form in die reguläre über, wie bei den Krystallen des reinen chlorsauren Natron. Die aus der gleichen gemischten Lösung sich ausscheidenden regulären Würfel sind doppelbrechend, so dass man aus derselben Lösung einfachbrechende Rhomboëder und doppelbrechende Würfel erzielen kann.

In der gleichen Weise entstehen manchmal aus einem Tropfen von bromsaurem und salpetersaurem Natron prismatische, gerade auslöschende Krystalle, die sehr unbeständig sind und bald von rhomboëdrischen Krystallen aufgezehrt werden, deren Hauptaxe wieder mit der Längsrichtung der ersteren zusammenfällt.

Nach den Untersuchungen von E. MALLARD tritt ferner salpetersaures Natron in Spuren in die regulären Krystalle von chlorsaurem Natron ein und umgekehrt dieses mit 22,5 % in die Rhomboëder des ersteren. Salpetersaures Natron kann aber ausserdem nach den Beobachtungen von J. W. RETGERS¹ auch in drei unterschiedenen labilen rhombischen Modificationen krystallisiren. Nach unseren hier mitgetheilten Beobachtungen kann chlorsaures Natron aus seiner reinen Lösung regulär, rhomboëdrisch und rhombisch, bromsaures Natron regulär und rhombisch, aus gemischter Lösung auch rhomboëdrisch, salpetersaures Natron mit bromsaurem Natron gemischt rhombisch und rhomboëdrisch krystallisiren. Diese drei Salze können daher mindestens drei, vielleicht sogar fünf verschiedene Modificationen bilden, z. Th. für sich allein, z. Th. nur in Mischung mit anderen.

Wenn wir von den beiden anderen rhombischen Modificationen des salpetersauren Natron absehen, so können wir die drei Salze in folgende isodimorphe Gruppen ordnen:

Na ClO_3	Na BrO_3	Na NO_3
regulär-tetartoëdrisch	regulär-tetartoëdrisch	regulär
rhomboëdrisch	rhomboëdrisch	rhomboëdrisch
rhombisch	rhombisch	rhombisch

Stabil ist hiervon die reguläre Modification von Na ClO_3 und Na BrO_3 und die rhomboëdrische Modification von Na NO_3 ,

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 626. 1889.

die anderen sind labil, und von NaClO_3 sind die rhomboëdrische und rhombische Modification für sich allein beobachtet, von NaBrO_3 nur die rhombische; die übrigen Modificationen sind nur in Mischungen bekannt, die Verbindungen sind zum Theil kryptodimorph.

Der Umstand, dass die verschiedenen Modificationen eines Salzes verschiedene Löslichkeit besitzen, schliesst schon allein die der MALLARD'schen Theorie der Polymorphie entsprechende Annahme aus, die regulären Krystalle seien aus zwillingsartig verwachsenen Molecülschichten der optisch zweiaxigen Modificationen aufgebaut, eine Annahme, die ja auch immer weniger Anhänger findet, ebenso wie die, dass die optisch anomalen isomorphen Mischkrystalle mit regulärer Form aus weniger symmetrischen Theilchen aufgebaut und nicht regulär seien¹.

II. Die optischen Anomalien der Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron².

Die optischen Anomalien von chlorsaurem Natron hat MARBACH im Jahre 1855 zuerst genauer beschrieben, nachdem solche bereits 10 Jahre vorher von E. MITSCHERLICH entdeckt waren³. H. MARBACH beschreibt die Erscheinung mit folgenden Worten⁴: „Bei manchen Krystallen zeigen sich in dem intensiv gefärbten Gesichtsfelde weisse Flecken, die bei einer der Krystallplatte gegebenen Drehung in ihrer eigenen Ebene abwechselnd verschwinden und wieder entstehen. Diese weissen Flecken nehmen in manchen Exemplaren eine bestimmte Form an. Legt man ein derartiges Exemplar so in das verdunkelte Gesichtsfeld des Polarisationsinstrumentes, dass je ein Paar der Würfelflächen einer der Polarisations Ebenen parallel wird und durch das dritte Paar von Würfel-

¹ Vergl. E. v. FEDOROW, Der Granat von den Turjinsk'schen Gruben. Zeitschr. f. Kryst. 28. 290. 1897.

² Gegenüber der in dem 32. Ber. der Oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde zu Giessen gedruckten gleichlautenden Abhandlung ist diese namentlich durch Beobachtungen an Tetraëder- und Rhombendodekaëderschliffen ergänzt und vermehrt.

³ BIOT-MITSCHERLICH, Note de M. BIOT sur deux produits chimiques obtenus par M. MITSCHERLICH. Compt. rend. 1846. 2. 902.

⁴ Pogg. Ann. 94. 1855. p. 419 u. Habilitationsschrift. Breslau 1855. p. 20.

flächen das Licht geht, so zeigen sich vier weisse Flecken auf gefärbtem Grunde. Dieselben bilden ein in der Mitte nicht zusammenhängendes Kreuz und werden durch zwei Gerade symmetrisch geschnitten, welche 45° gegen die dem Lichte parallelen Würfelflächen geneigt liegen. Dreht man den Analyseur, so wird der farbige Grund geändert; hat dieser die dunkelste, die violette Färbung angenommen, so sind jene Flecken am deutlichsten; dieselben werden ganz unbemerkbar, wenn bei weiterem Drehen das Gesichtsfeld wieder sehr hell wird. Sind die Flecken recht deutlich hervortretend geworden, so werden sie durch eine dem Krystall gegebene Drehung undeutlicher, sie verschwinden vollständig, wenn die den Lichtstrahlen parallelen Würfelflächen 45° gegen die Polarisations Ebenen geneigt sind; in diesem Falle verhält sich der Krystall ganz wie ein gewöhnlicher Krystall dieses Salzes. Ich habe einen Krystall, welcher die beschriebene Wirkung zeigte, zersägt und fand die Stücke in derselben Weise als am ganzen Krystall wirkend.“ Die meisten von MARBACH untersuchten Krystalle verhielten sich optisch vollständig normal.

Von späteren Forschern werden optische Anomalien von chlorsaurem Natron nur kurz erwähnt. F. KLOCKE (dies. Jahrb. 1880. I. 81) fand bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Hexaëdern mehrere Krystalle mit doppelbrechenden Stellen, doch in regelloser Umgrenzung und Vertheilung. Nach G. WYROUBOFF¹ zeigen die Krystalle niemals optische Anomalien, nur in Krystallen, die sich bei einer sehr tiefen Temperatur gebildet haben, beobachtet man Spuren von Doppelbrechung. Die von J. W. RETGER'S² untersuchten Würfel von chemisch reinem chlorsaurem Natron zeigten keine Spur von optischen Anomalien, während solche in den regulären Mischkrystallen von chlorsaurem Natron und chlorsaurem Silber immer auftreten. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Mischkrystalle keine vollständige Dunkelheit, sondern schwach leuchtende Partien, welche durch Einschaltung eines Gypsblättchens vom Roth I. Ordnung deutlicher farbig zum Vorschein kommen. Sie zeigen dann eine Feldertheilung in vier Quadranten, die ab-

¹ Bull. d. l. soc. franç. de min. 13. 227. 1890.

² Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 438. 1890.

wechselnd verschieden (meistens gelb und blau) gefärbt sind, so dass das Ganze ein briefcouvertähnliches Aussehen aufweist. Die von F. PÖCKELS¹ zu seinen Untersuchungen benutzten grösseren Krystalle von chlorsaurem Natron zeigten alle optische Anomalien. Die Krystalle verhalten sich so, als ob sie durch verschieden starke Spannung parallel den Diagonalen der Auflagerungsfläche dauernde Doppelbrechung angenommen hätten, die sich der Circularpolarisation superponirte.

An Krystallen von reinem chlorsaurem Natron habe ich niemals optische Anomalien beobachtet, dagegen habe ich Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron stark doppelbrechend gefunden und über ihr Verhalten seiner Zeit mitgetheilt², dass die Würfel optisch zweiachsig seien und senkrecht zu den Würfelflächen eine optische Axe austrete. Dies Verhalten stimmte mit dem, was andere reguläre Mischkrystalle zeigten, nicht überein und ich konnte mir keine Erklärung dafür geben. Seitdem habe ich den Gegenstand nicht aus den Augen gelassen und habe das oft recht verwickelte optische Verhalten der Mischkrystalle aufzuklären versucht; es zeigte sich hierbei, dass die Mischkrystalle eine Ausnahmestellung einzunehmen scheinen, wenn man an der Vorstellung festhält, dass durch die isomorphe Beimischung in den Ebenen der Krystallflächen nach deren geometrischer Symmetrie orientirte Spannungen erzeugt werden und die Mischkrystalle sich so verhalten, wie wenn einfachbrechende Krystalle in gewissen Richtungen wirkenden Druck- oder Zugkräften unterworfen werden. Erst die Untersuchungen von F. PÖCKELS haben dazu geholfen, diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären, indem sie zeigen, dass sich die Krystalle von chlorsaurem Natron derartigen Kräften, elektrischen Einwirkungen, gegenüber in ihrem optischen Verhalten so ändern, dass sie nun analoge Eigenschaften zeigen, wie wir sie an den Mischkrystallen beobachten. Nachdem wir das optische Verhalten

¹ Über den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Krystalle. Abhandl. d. königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. 39. 1894. Auszug davon in dies. Jahrb. 1894. II. 241—255.

² Die optischen Anomalien der Krystalle. Preisschriften der Fürstlich JABLONOWSKI'schen Gesellschaft zu Leipzig. 1891. p. 332.

der Mischkrystalle genauer kennen gelernt haben, werden wir hierauf zurückkommen.

Die zur Untersuchung benutzten Krystalle habe ich aus einer Lösung von 100 g NaClO_3 und 20 g NaBrO_3 gezüchtet; es waren ausschliesslich Würfel ohne andere Formen, die zum grössten Theil auf einer ihrer Flächen (00 $\bar{1}$) liegend, zum Theil auch freischwebend gewachsen waren. Die Doppelbrechung der Mischkrystalle war immer sehr kräftig, denn bei einer Schliffdicke von nur 1 mm traten schon Interferenzfarben bis zu solchen dritter Ordnung auf. Wir wollen bei der Beschreibung, wie üblich, die Stellung, in der Würfelkanten den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel gehen, als Normalstellung, die, in der sie einen Winkel von 45° damit bilden, als Diagonalstellung bezeichnen. In den Figuren sind die Richtungen kleinerer und grösserer Elasticitätsaxen durch kleinere und grössere Striche mit Punkten an ihren Enden, die Austrittsstellen einer optischen Axe durch einen Kreis mit Strich, der Austritt von zwei optischen Axen in einem Feld durch zwei Kreise angegeben, deren Verbindungslinie in die Ebene der optischen Axen fällt.

Schliffe parallel der Auflagerungsfläche (00 $\bar{1}$). Ein Krystall, an dem nur so viel von der Auflagerungsfläche weggeschliffen war, dass an Stelle der Vertiefung eine ebene Fläche getreten war, zeigt das folgende Verhalten:

In der Normalstellung im parallelen Licht lebhaft Interferenzfarben, die von der Mitte nach dem Rande hin fallen. Wir haben z. B. in einem Krystall in der Mitte Grün III. Ordnung, und darauf folgen nach den vier Randkanten hin Blau III., Roth, Gelb, Grün, Blau II. und Roth I. Ordnung; der Rand ist ringsherum ziemlich gleichmässig hellgrau. Nach Einschaltung eines Gypsblättchens vom Roth I. Ordnung steigen die Farben über die ganze Platte hin, auch über den Rand, in der einen Normalstellung und fallen in der nach Drehung um 90° erhaltenen anderen Normalstellung. Feldertheilung tritt weder mit noch ohne Gypsblättchen hervor, der Krystall in der Normalstellung verhält sich etwa wie ein einheitliches, doppelbrechendes Blättchen, das von der Mitte aus nach den vier Seiten allmählich dünner wird. Im convergenten Licht sieht man an jeder der vier

Würfelkanten den Austritt einer optischen Axe normal zu der oberen Würfelfläche, deren Barren je der anliegenden Randkante parallel geht (Fig. 1). Die Erscheinung ist jedoch nicht scharf; das Bild stellt sich etwa so dar, als sei über eine Platte, die den senkrechten Austritt einer optischen Axe zeigt, ein $\frac{1}{4} \lambda$ Glimmerblättchen eingeschaltet, und es kommt auch durch eine ähnliche Structur im Krystall zu Stande. Die Krystalle verhalten sich an diesen Stellen so, als besäßen sie auch in den Richtungen der optischen Axen elliptische Polarisation, obwohl gerade in diesen Richtungen die Circularpolarisation, trotz optischer Zweiaxigkeit, erhalten bleiben soll¹. Thatsächlich ist dies auch so, aber zwischen die Theilchen am Rande, zu denen eine optische Axe normal ist, sind Schichten eingelagert, welche sich optisch wie die Theile des Mittelfeldes verhalten, sich in der Stellung, wie sie jetzt die Platte hat, in der Intensitätsstellung befinden und darum ebenso wirken, wie wenn über eine Platte mit normalem Axenbild ein $\frac{1}{4} \lambda$ Glimmerblättchen geschoben wird.

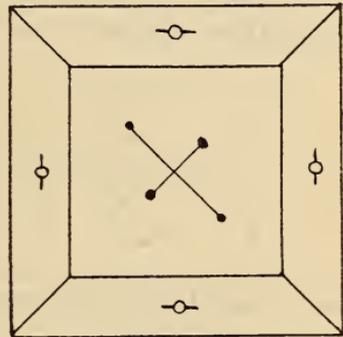


Fig. 1. Parallel der Auflagerungsfläche (001).

In der Diagonalstellung löscht die Mitte des Krystalls aus; bei dicken Krystallen wird nur ein kleiner, bei dünneren Krystallen ein grösserer Bezirk dunkel, der Rand bleibt hell, nur um wenig dunkler grau als vorher in der Normalstellung. Feldertheilung ist nicht zu beobachten, nur nach Einschaltung des Gypsblättchens tritt manchmal ein Unterschied in den Randtheilen auf, als ob die kleinere Elasticitätsaxe senkrecht zu den Randkanten gerichtet sei, jedoch ist die Erscheinung immer sehr schwach und oft unregelmässig, so dass nicht nur gegenüberliegende, sondern auch angrenzende Randtheile die gleiche Farbe annehmen. Im convergenten Licht tritt an jeder Kante eine optische Axe normal zur Würfelfläche aus, das Interferenzbild ist nun, im Gegensatz zu dem in der

¹ O. WEDER, dies. Jahrb. Beil.-Bd. 11. 24. 1897. — TH. LIEBISCH, Grundriss der physikalischen Krystallographie. 1896. p. 461.

Normalstellung, äusserst scharf, da die zwischengelagerten Theilchen, welche vorher in der Normalstellung die Störung herbeiführten, sich jetzt in der Auslöschungslage befinden; die Barren sind senkrecht zu den Kanten gerichtet und jeder ist von mehreren farbigen Ringen umgeben. In der Mitte der Würfelfläche ist nichts Besonderes zu bemerken, nur in manchen Platten vereinigen sich in der Diagonalstellung die vier Barren und bilden über der Mitte ein diagonal liegendes schwarzes Kreuz.

Nach der Auflagerungsfläche dünner geschliffene Krystalle zeigen die optischen Grenzen wohl schärfer, die übrigen Erscheinungen aber, entsprechend ihrer geringeren Dicke, schwächer.

Schliffe parallel seitlichen Würfelflächen von Krystallen, die auf einer Würfelfläche liegend gewachsen sind,

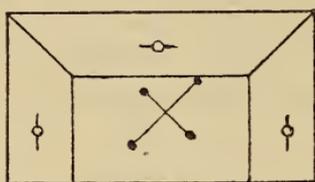


Fig. 2. Parallel einer seitlichen Würfelfläche (100).

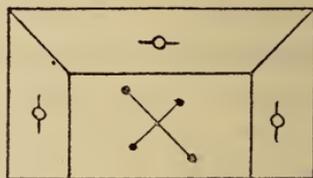


Fig. 3. Parallel einer seitlichen Würfelfläche (010), aus demselben Krystall wie der Schliff in Fig. 2.

zeigen in der Normalstellung (Fig. 2 oder 3) ein lebhaft polarisirendes Mittelfeld, das auf drei Seiten von einem gelblich grauen Rand umgeben ist; an der Auflagerungsfläche $00\bar{1}$ fehlt dieser Rand in der Regel, weil zu ihr meistens keine Anwachsopyramide gehört. Die höchste Interferenzfarbe liegt im Mittelfeld, nahe an der Auflagerungsfläche, und fällt von hier wieder nach dem Rande hin. Nach Einschaltung eines Gypsblättchens steigen die Farben in der einen Normalstellung und fallen in der anderen. Legt man die Krystalle so, dass die Auflagerungsfläche auf den Beobachter zugeht (in Fig. 2 und 3 entspricht ihr die untere Seite), so geht die grössere Elasticitätsaxe in diesem Mittelfeld in zwei gegenüberliegenden Platten (etwa parallel 100 und $1\bar{0}0$) von links unten nach rechts oben (Fig. 2), in den beiden anderen damit abwechselnden von rechts unten nach links oben (Fig. 3).

Im convergenten Licht tritt in jedem der drei Randfelder eine optische Axe senkrecht zu der Würfelfläche aus und die Barre liegt der Würfelfkante parallel, im Übrigen wäre dasselbe zu sagen wie über die ersten Würfelschliffe.

In der Diagonalstellung löscht die Mitte aus, der Rand bleibt ziemlich unverändert und zeigt im convergenten Licht dasselbe Verhalten wie in den Schnitten parallel der Auflagerungsfläche.

Krystalle, die freischwebend gewachsen sind, zeigen auf allen Würfelflächen das gleiche Verhalten, ein von vier Rand-

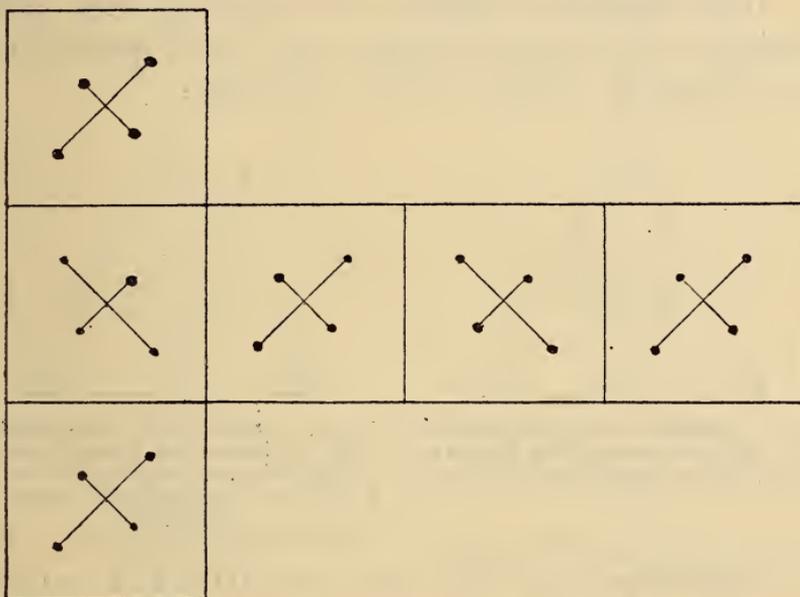


Fig. 4. Gleichnamige Elasticitätsachsen ändern von Würfel- zu Würfelfläche ihre Lage.

feldern umgebenes Mittelfeld und in jedem der Randfelder Austritt einer optischen Axe normal zu der betreffenden Fläche. Die Lage der optischen Elasticitätsachsen in der Ebene der Würfelflächen ist so, wie vorher angegeben und wie Fig. 4 veranschaulicht, gleichnamige Elasticitätsachsen ändern von Würfel- zu Würfelfläche ihre Lage, und eine auf einer bestimmten Würfelfläche erscheint normal zu den gleichnamigen auf den benachbarten Würfelflächen.

Denken wir uns den Würfel in Combination mit einem Tetraëder, das aber an den untersuchten Krystallen nicht ausgebildet war, und zeichnen auf seinen Flächen die Lage der

kleinsten und grössten Elasticitätsaxe ein, so liegen diese so, dass eine der beiden, etwa die kleinere Elasticitätsaxe, auf jeder Würfelfläche normal zu den Combinationskanten von Würfel und Tetraëder gerichtet ist, die andere aber, die grössere, derjenigen Diagonale parallel geht, welche die beiden nicht abgestumpften Würfecken verbindet. Ein solcher Wechsel in der Lage von gleichnamigen Elasticitätsaxen von Würfel zu Würfelfläche ist bisher an anomalen Krystallen nicht beobachtet und dürfte hier mit der Symmetrie unserer Mischkrystalle in Verbindung zu bringen sein.

Dies auffallende Verhalten tritt in gleicher Weise in den Schnitten nach anderen Richtungen hervor und lässt auf eine ganz eigenartige optische Structur schliessen.

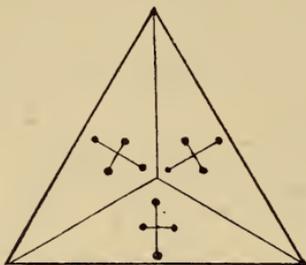


Fig. 5. Parallel einer Tetraëderfläche (111). In jedem Feld ist die grösste Elasticitätsaxe normal zur Randkante.

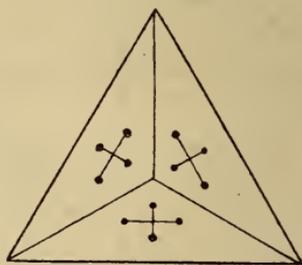


Fig. 6. Parallel einer Tetraëderfläche (111), aus demselben Krystall wie der Schliff in Fig. 5. In jedem Feld ist die kleinste Elasticitätsaxe normal zur Randkante.

Schliffe nach den Tetraëderflächen aus rein würfeligen Krystallen zeigen im polarisirten Licht scharfe Dreitheilung nach den Ecken; die Grenze zwischen je zwei Feldern wird durch ein, infolge von Compensation schwarzes Band gebildet, von dem aus die Farben nach beiden Seiten hin bis zu denen der dritten Ordnung schnell ansteigen. Jedes Feld löscht parallel und senkrecht zu der Randkante, der Durchschnittskante der Schlifffläche mit der Würfelfläche aus. Bis hierher bieten die Schliffe nichts Ungewöhnliches, dies tritt erst hervor, wenn die Lage der optischen Elasticitätsaxen in Schliffen nach zwei benachbarten, aber wie erwähnt nicht vorhandenen Tetraëderflächen eines Krystalls bestimmt wird. Der eine Schliff mag parallel zu 111, der andere parallel zu $1\bar{1}1$ sein, dann ist die Lage der gleichnamigen optischen Elasticitäts-

axen in beiden entgegengesetzt, in dem einen Schriff ist in jedem der drei Felder die grösste Elasticitätsaxe normal zur Randkante, in dem anderen dagegen die kleinste (Fig. 5 u. 6). So auffallend dies sein mag, war es doch nach dem Verhalten, welches uns die Würfelschliffe zeigten, zu erwarten.

Schliffe nach den Flächen des Rhombendodekaëders aus einem Krystall, der auf einer Würfelfläche liegend gewachsen war und so geführt, dass die Schlifffläche zur Auflagerungsfläche $00\bar{1}$ senkrecht ist, zerfallen im polarisirten Licht in drei Felder, wenn sich parallel zur Auf-

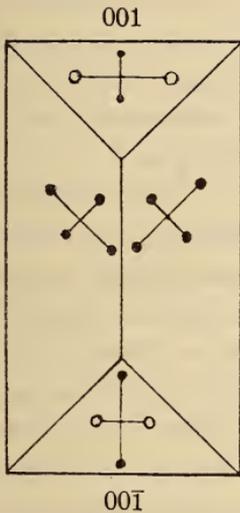


Fig. 7. Parallel einer Rhombendodekaëderfläche (110).

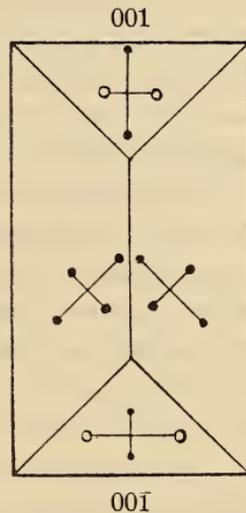


Fig. 8. Parallel einer Rhombendodekaëderfläche ($1\bar{1}0$), aus demselben Krystall wie der Schriff in Fig. 7.

In dem einen Schriff ist die Lage der gleichnamigen Elasticitätsaxen gerade entgegengesetzt der in dem andern Schriff.

lagerungsfläche keine Anwachsypyramide gebildet hat, andernfalls in vier Felder, und solche wollen wir hier betrachten, da sie uns besonders einen klaren Einblick in den verwickelten Bau der Krystalle gestatten. Ein solcher Schriff (Fig. 7 oder 8) zerfällt in vier unterschiedene, in sich einheitliche Felder, zwei kleine dreieckige, von denen das eine, in den Figuren das untere, der Auflagerungsfläche $00\bar{1}$, das andere, in den Figuren das obere, der gegenüberliegenden Fläche 001 anliegt, und zwei längere viereckige Felder, die den beiden seitlichen, vom Schriff getroffenen Würfelflächen anliegen und in der Mitte des Schliffs aneinander stossen. Diese beiden Felder

sind wieder durch einen geraden und scharfen Compensationsstreifen getrennt, und von da steigen die Farben schnell bis zu denen der dritten Ordnung. Die beiden dreieckigen Felder löschen parallel zu ihrer Randkante, der Durchschnittskante mit einer Würfelfläche, aus, die beiden anderen Felder befinden sich dann in ihrer Intensitätsstellung und löschen nach einer Drehung um 45° , also diagonal aus.

Besonders interessant ist die Lage der optischen Elasticitätsachsen in den vier Feldern (Fig. 7 oder 8). Wenn in dem einen der beiden dreieckigen Felder etwa die grösste Elasticitätsaxe der Randkante parallel geht, so hat in dem anderen dreieckigen Feld desselben Schliffes die kleinste Elasticitätsaxe diese Richtung; in den beiden anderen langen Feldern sind die gleichnamigen Elasticitätsachsen normal zueinander, so dass die Richtung der kleineren optischen Elasticitätsaxe in dem einen Feld die der grösseren Elasticitätsaxe in dem anstossenden Feld ist; wird ein Quarzkeil eingeschoben, so steigen die Interferenzfarben in dem einen Feld und fallen in dem angrenzenden, und wird ein Quarzkeil über die dreieckigen Felder in ihrer Intensitätsstellung hingeschoben, so fallen die Farben in dem einen Feld und steigen in dem gegenüberliegenden.

Im convergenten Licht giebt jedes der beiden dreieckigen, an 001 und $00\bar{1}$ angrenzenden Felder das Interferenzbild optisch zweiaxiger Krystalle mit zur Plattenebene normalen Mittellinie und grossem Axenwinkel; der innere optische Axenwinkel beträgt 90° . Die Ebene der optischen Axen geht immer der Kante mit 001 oder $00\bar{1}$ parallel, verschieden ist aber die Lage der optischen Elasticitätsachsen hierzu, in dem einen Feld fällt die grössere, in dem anderen dagegen die kleinere optische Elasticitätsaxe in die Ebene der optischen Axen.

Vergleicht man Schriffe nach zwei benachbarten und in einer Zone liegenden Rhombendodekaëderflächen, etwa solche parallel 110 und $1\bar{1}0$, so ist ihr allgemeines optisches Verhalten das gleiche, aber gerade entgegengesetzt ist bei ihnen die Lage der gleichnamigen Elasticitätsachsen in den analog liegenden Feldern (Fig. 7 u. 8); in dem an 001 (oben) liegenden dreieckigen Feld des zweiten ist nicht die kleinere Elasticitätsaxe normal zur Randkante, sondern die grössere, und ebenso umgekehrt ist es in dem an $00\bar{1}$ liegenden Feld (unten); in den

Mittelfeldern bilden nicht die grösseren Elasticitätsaxen in beiden einen nach oben offenen Winkel, sondern die kleineren etc.

Auch dies Verhalten stimmt mit dem, was nach dem Verhalten der Würfelschliffe zu erwarten war, überein. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man auf den sechs Flächen eines Würfelmodells den Austritt der optischen Axen und die Richtungen der optischen Elasticitätsaxen einzeichnet. Die beiden dreieckigen Felder, in denen je zwei optische Axen mit zur Schlifffläche normaler Mittellinie austreten, gehören den Würfeltheilen an, zu denen normal optische Axen austreten, während die beiden langen Felder den vom Schnitt getroffenen Mitteltheilen der Würfel angehören, die diagonal auslöschen und in denen die gleichnamigen Elasticitätsaxen normal zueinander liegen (vergl. Fig. 2 u. 3).

Nach dem Verhalten der beschriebenen Platten können wir uns ein Bild von der optischen Structur der Krystalle machen:

Die regulären Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron sind optisch zweiachsig. Auf jeder Würfelfläche eines ringsum ausgebildeten Krystalls treten normal zur Fläche vier optische Axen aus. Der innere optische Axenwinkel beträgt 90° . Die eine Halbirungslinie (Mittellinie) eines optischen Axenwinkels ist immer senkrecht zu der Rhombendodekaëderfläche, zu der die beiden optischen Axen symmetrisch und gleich geneigt sind, und beide Halbirungslinien je eines optischen Axenwinkels fallen in diejenige Würfelfläche, die zu jenen beiden anderen, auf denen diese optischen Axen austreten, senkrecht ist. In die Richtung der Diagonalen dieser Würfelfläche (und der anderen) fallen demnach die Schwingungsrichtungen, und die optischen Elasticitätsaxen innerhalb der Würfelflächen liegen diagonal und so, dass auf je drei nicht in einer Zone liegenden Würfelflächen gleichnamige Elasticitätsaxen nach derjenigen Tetraëderfläche zu gerichtet sind, welche die von jenen drei Würfelflächen gebildete Ecke abstumpfen würde. Das Licht, das in den Krystallen der reinen Substanzen circular polarisirt

ist, ist in den doppelbrechenden und optisch zwei-axigen Mischkrystallen elliptisch polarisirt¹. Die Mischkrystalle bieten uns das erste Beispiel von elliptischer Polarisation an frei gewachsenen Krystallen, die diese Eigenschaft während ihres Wachstums angenommen und nicht erst nachträglich durch von aussen wirkende Kräfte (wie Quarz durch mechanischen Druck) erhalten haben.

Werden die Krystalle langsam immer höher erwärmt, so nimmt die Doppelbrechung allmählich ab und verschwindet noch unterhalb der Schmelztemperatur vollständig und dauernd. Durch einseitigen Druck werden die optisch normalen Krystalle des chlorsauren Natron leicht doppelbrechend. Die Druckrichtung wird zur grössten optischen Elasticitätsaxe, einerlei, ob der Druck senkrecht zu Würfel- oder senkrecht zu Rhombendodekaëderflächen ausgeübt wird. Mit dem Aufhören des Drucks verschwindet auch die durch ihn erzeugte Doppelbrechung wieder. Die durch mechanischen Druck mit den mir zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln (Schraubenpresse) erreichbare Doppelbrechung ist bei weitem nicht so stark, als die in den Mischkrystallen; über Blau der zweiten Ordnung sind die Farben im gepressten Krystall nicht gestiegen.

Das optische Verhalten der Mischkrystalle zeigt nun grosse Übereinstimmung mit dem Verhalten, das F. PÖCKELS² für solche würfelige Krystalle von chlorsaurem Natron vorausgesagt hat, in denen durch dielektrische Polarisation im elektrischen Felde Doppelbrechung erzeugt wird. Aus seinen theoretischen Betrachtungen geht hervor, dass, wenn die Kraftlinien parallel zu einer Würfelnormale sind, ein solcher Krystall optisch zwei-axig wird, „in der Weise, dass die optischen Axen in die beiden, zur Richtung der elektrischen Kraftlinien senk-

¹ Zur Prüfung der Resultate, zu denen O. WEDER (dies. Jahrb. Beil.-Bd. 11. 1) durch theoretische Betrachtung über die Lichtbewegung in zwei-axigen activen Krystallen gekommen ist, dürften die Krystalle wegen ihres verwickelten Baus nicht recht geeignet sein.

² Über den Einfluss des elektrischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Krystalle. Preisschrift. Göttingen 1894, und Über die Änderungen des optischen Verhaltens und die elastischen Deformationen dielektrischer Krystalle im elektrischen Felde. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. 7. 200—231.

rechten Würfelnormalen fallen, also auch aufeinander senkrecht stehen. Wenn man zwei gegenüberliegende Flächen eines Würfels von Natriumchlorat oder -Bromat mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen versieht, würde man demnach, falls die dielektrische Polarisierung nicht etwa durch Leitung verhindert wird, einen Krystall erhalten, welcher um zwei zu einander senkrechte Axen Circularpolarisation (in jeder anderen Richtung elliptische Polarisierung) besitzen und daher zur Prüfung der Voigt'schen Theorie für optisch zweiachsig, elliptisch polarisierende Medien geeignet sein würde“ (dies. Jahrb. Beil.-Bd. 7. 221). „Die Schwingungsrichtungen (eigentlich die grossen Axen der Schwingungsellipsen) müssen bei Beobachtung parallel den Kraftlinien in die zu letzteren senkrechten Dodekaëdernormalen (also die Diagonalen der betrachteten Würfelfläche) fallen, bei Beobachtung in irgend einer Richtung senkrecht zu den Kraftlinien, aber parallel bzw. senkrecht zu diesen sein¹.“

So wie ein Krystall von chlorsaurem Natron sich in der Richtung der Würfelflächen verhält, welche der Einwirkung des elektrischen Momentes unterworfen sind, so verhalten sich unsere Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron auf allen den Würfelflächen, die zur Entwicklung gekommen sind. Es sind also hier während des Wachsens der Krystalle, dadurch, dass chemisch verschiedene Moleküle in den Bau eingetreten sind, Kräfte oder Energien zur Geltung gekommen, die die gleichen Änderungen im optischen Verhalten herbeigeführt haben, als wie sie in einem optisch normalen Krystall im elektrischen Felde erzeugt werden können. Den Kraftlinien im Experiment entsprechen bei dem wachsenden Krystall die Normalen zu den Flächen, mit denen er sich umgibt, hier die Normalen der Würfelflächen. Fehlt eine Würfelfläche, weil der Krystall auf ihr liegend gewachsen war und die darum nicht zur Ausbildung kommen konnte, so fehlt auch an dieser Stelle die optische Wirkung, es fehlt namentlich an den angrenzenden Theilen der vier benachbarten Würfelflächen der Bezirk, in dem sonst eine optische Axe normal zu diesen Flächen austritt.

¹ Preisschrift. p. 34.

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: 1898

Band/Volume: [1898](#)

Autor(en)/Author(s): Brauns Reinhard Anton

Artikel/Article: [Ueber Polymorphie und die optischen Anomalien von chlor- und bromsaurem Natron 40-59](#)