

Krystallographische Studien über rhombischen Schwefel.

(Mit 1 Tafel.)

Von **Aristides Brezina**,

Assistenten am k. k. Hof-Mineralienkabinete.

Die vorliegende Arbeit behandelt die krystallographischen Constanten eines Vorkommens von rhombischem Schwefel, das durch besonderen Flächenreichthum und einen constanten, eigenthümlichen Habitus ausgezeichnet ist.

Über die Entstehung und Gewinnung dieser Krystalle schreibt mir Herr Hüttenmeister F. Ulrich in Oker, dem ich dieselben verdanke, Folgendes:

„Die durch Sublimation entstandenen Krystalle fanden sich 8—12 Fuß tief unter einer Fläche, auf der früher Erzrösthäufen gestanden hatten. Es müssen Schwefeldämpfe in den lockeren, aus Schlacken bestehenden Grund gedrungen sein, und sich hier zu Krystallen condensirt haben. Die einzelnen Schlackenstücke waren zunächst mit einer dickeren oder dünneren Kruste von wasserfreien Vitriolen überzogen, und auf dieser saßen die Schwefelkrystalle, die durch Auflösen des Vitriols in Wasser isolirt wurden. Diese Sulfate hat jedenfalls Regenwasser aus den gerösteten Erzen extrahirt und hieher geführt, wo sie durch die Hitze eines nachherigen Rösthauens entwässert sind“.

Vorerst will ich nun in Kürze die vorhandene Literatur über die Krystallformen des Schwefels so wie die bisher beobachteten Flächen desselben zusammenstellen. Zu ersterer bemerke ich, daß mir das angeführte Werk von d'Agoty nicht zugänglich war; ich benutzte das darüber von Romé de l'Isle gesagte, weshalb ich die Priorität zweier Krystallformen (s. unten) unentschieden lassen mußte.

d'Agoty, Règne minéral. 3^e Décad. pl. 22. Fig. 1, 2.

Romé de l'Isle, Cristallographie. séc. ed. Paris. I. pag. 292. pl. 5. Fig. 1—9. 1783.

Mitscherlich, Ann. chem. phys. XXIV. 264. 1823.

Kupffer, Pogg. Ann. II. 423. 1824.

Mohs, Mineralogy translated by W. Haidinger. Edinburgh. III. 52. 1825.

Maravigna, Mémoire pour servir à l'histoire naturelle de la Sicile. 2. Monographie du Soufre de la Sicile. Paris. pag. 31. Tab. 1—4. 1838.

Scacchi. Rendic. Acc. Napoli 1849. Im Auszug in Zeitschr. deutsch. geolog. Ges. IV. 167.

Brooke and Miller, Mineralogy. 109. 1852.

Hessenberg, Mineralog. Notizen. Senckenb. Ges. II. 180. 1856.

Kenngott, Result. min. Forschungen im Jahre 1852, 116; 1855—57, 184.

Schrauf, Wiener Akad. Sitzungsab. XLI, 794. 1860.

v. Zepharovich, Jahrb. geolog. Reichsanstalt XIX, 225. 1869.

Von den genannten Beobachtern wurden 18 Gestalten des Schwefels bekannt gemacht; 4 weitere Formen fand ich an den betrachteten Krystallen auf, so daß ihre Anzahl nun 22 beträgt; sie sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt; in 1. Reihe die Symbole nach Miller'scher Aufstellung und Grundform; in 2. die auf den Figuren gebrauchten Buchstaben; in 3., 4. und 5. die Bezeichnungen nach Weiss, Naumann und Lévy-Descloizeaux; in 6. die auf den Figuren von Scacchi angewendeten Zeichen und in 7. der erste Autor, der durch Messung oder Angabe einer systematischen Bezeichnung die Fläche unzweifelhaft bestimmt hat.

Miller		Weiss	Naumann	Descloi- zeaux	Scacchi	Autor
100	<i>a</i>	$\infty a : b : \infty c$	$\infty \dot{P}\infty$	g^1	<i>B</i>	Scacchi
010	<i>b</i>	$a : \infty b : \infty c$	$\infty \bar{P}\infty$	h^1	—	Romé de l'Isle
001	<i>c</i>	$\infty a : \infty b : c$	oP	p	<i>A</i>	Romé
110	<i>m</i>	$a : b : \infty c$	∞P	m	<i>o</i>	Mohs
210	<i>k</i>	$2a : b : \infty c$	$\infty \dot{P}2$	g^3	—	Brooke-Miller
310	<i>h</i>	$3a : b : \infty c$	$\infty \dot{P}3$	g^2	—	Hessenberg
011	<i>e</i>	$a : \infty b : c$	$\bar{P}\infty$	a^1	<i>i</i>	Mohs
013	<i>u</i>	$3a : \infty b : c$	$\frac{1}{2}\bar{P}\infty$	a^3	—	Brooke-Miller
101	<i>n</i>	$\infty a : b : c$	$\dot{P}\infty$	e^1	<i>e</i>	Romé
203	<i>w</i>	$\infty a : 3b : 2c$	$\frac{2}{3}\dot{P}\infty$	$e^{\frac{3}{2}}$	—	Brooke-Miller
103	<i>v</i>	$\infty a : 3b : c$	$\frac{1}{3}\dot{P}\infty$	e^3	e^3	Brooke-Miller
111	<i>p</i>	$a : b : c$	P	$b^{\frac{1}{2}}$	<i>m</i>	Romé
112	<i>y</i>	$a : b : \frac{1}{2}c$	$\frac{1}{2}P$	b^1	m^2	Scacchi
113	<i>s</i>	$a : b : \frac{1}{3}c$	$\frac{1}{3}P$	$b^{\frac{3}{2}}$	m^3	Mohs
115	<i>t</i>	$a : b : \frac{1}{5}c$	$\frac{1}{5}P$	$b^{\frac{5}{2}}$	m^5	Mohs
117	ω	$a : b : \frac{1}{7}c$	$\frac{1}{7}P$	$b^{\frac{7}{2}}$	—	Brezina
119	ψ	$a : b : \frac{1}{9}c$	$\frac{1}{9}P$	$b^{\frac{9}{2}}$	—	v. Zepharovich
311	<i>q</i>	$a : \frac{1}{3}b : c$	$3\dot{P}3$	$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} g^1$	—	Brezina
313	<i>x</i>	$a : \frac{1}{3}b : \frac{1}{3}c$	$\dot{P}3$	$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} g^{\frac{1}{3}}$	<i>n</i>	Scacchi
315	<i>z</i>	$a : \frac{1}{3}b : \frac{1}{3}c$	$\frac{5}{3}\dot{P}3$	$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} g^{\frac{1}{5}}$	—	Brooke-Miller
131	<i>r</i>	$\frac{1}{3}a : b : c$	$3\bar{P}3$	$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}} g^1$	—	Brezina
434	<i>l</i>	$\frac{4}{3}a : b : c$	$\frac{4}{3}\bar{P}\frac{4}{3}$	$b^1 b^{\frac{1}{7}} b^{\frac{1}{4}}$	—	Brezina

Hiezu bemerke ich, daß die Flächen n , p , von Agoty ohne Angabe von Messungen abgebildet wurden; siehe Romé de l'Isle l. c. pag. 292; in gleicher Weise die Flächen u , v , x durch Maravigna, l. c. pag. 39 u. ff.

Die Flächen e und t wurden von Scacchi als neu angeführt, allein schon von Mohs beobachtet 1824. Vide Kennigott, l. c. 1852, pag. 116.

Die Flächen y und x wurden zuerst beschrieben von Scacchi. Später schrieben Brooke und Miller hierüber l. c. pag. 109: The faces u , w , v , y , x , z , k were observed in a group of crystals in Mr. Brooke's collection.

Fläche s wurde von Romé de l'Isle ohne Abmessungen gezeichnet, zuerst publicirt von Mohs 1824, später von Scacchi als neu angeführt.

Außerdem findet sich durch einen Druckfehler bei Hesseberg l. c. sowohl im Text als in der Figur $\frac{1}{4} \bar{P}\infty$ statt $\frac{1}{3} \bar{P}\infty$ (014 statt 013), welcher Irrthum auch in Dana Mineralogy 5th ed. pag. 20 übergegangen ist. Doch läßt die aus der Figur ersichtliche Tautozonalität mit $\bar{P} 3$ (313), sowie der Umstand, daß dieses Doma von Hesseberg nicht als neue Fläche angeführt wird, keinen Zweifel über die richtige Deutung. Eine Fläche 201 wird von Maravigna l. c. gezeichnet; doch sind seine Zeichnungen durchgängig nur nach dem Augenmaß ohne Princip ausgeführt; Messungen finden sich bei ihm keine vor.

Von den angeführten Flächen finden sich an den vorliegenden Krystallen:

a , b , c , m , n , v , u , p , s , t , ω , q , x , z , r , l ,

r und l wurden nur an zwei Krystallen beobachtet; diese zwei Flächen so wie b , u , q , x , z sind meist untergeordnet; die übrigen Flächen sind von ziemlich gleicher Ausdehnung, so daß die Krystalle einen kugelförmigen Habitus erhalten, wie dies Fig. 1, Taf. 1 zeigt. Fig. 2 repräsentirt einen dem vorigen ganz ähnlichen Krystall (Nr. 1), der nur noch die Flächen b , u , r , l , also alle an diesem Vorkommnisse beobachteten, zeigt.

Bei der Kleinheit der Krystalle (1—2 Millimeter Durchmesser) und der großen Anzahl von Flächen, die im Maximo an einem Krystall 94 beträgt, können die zuweilen bedeutenden Winkelschwankungen nicht Wunder nehmen; wie jedoch ein Blick auf die

weiter unten folgende Tabelle zeigt, stimmen gemessene und berechnete Winkel in befriedigendem Maße überein, was namentlich der Berücksichtigung der Gewichte bei Berechnung der wahrscheinlichsten Werthe zuzuschreiben ist.

Die vorliegenden Messungen wurden vorgenommen mittelst eines in meinem Besitze befindlichen, von Herrn Starke gebauten Goniometers nach Mitscherlich's Construction, bezüglich derer ich auf Schrauf, Lehrbuch der physikal. Mineralogie Bd. I, pag. 209 verweise; ich bemerke nur, daß an 4 Nonien von 10 zu 10 Secunden abgelesen werden kann; alle Beobachtungen geschahen mit zwei Fernrohren, bei sehr kleinen oder schlecht spiegelnden Flächen wurde das durch das erste Fernrohr von einer Petroleumlampe erzeugte runde Lichtbild concentrisch zu dem ebenfalls kreisförmigen Rande des Gesichtsfeldes eingestellt, während sonst zwei Fadenkreuze aus Platindraht benutzt wurden; bei den schlechtesten Flächen wurde auf den Lichtschimmer bei vorgesteckter Aufsatzloupe eingestellt.

Bei der Berechnung der Mittelwerthe aus den einzelnen Messungen wurde die bekannte Wahrscheinlichkeitsformel benutzt, welche das aus den mittleren Fehlern berechnete Gewicht statt des sonst gebräuchlichen willkürlichen (1—3) in Rechnung bringt; es geschah dies aus dem Grunde, weil die Güte der einzelnen Messungen ausserordentlich schwankte; von Flächen, die noch das feinere Fadenkreuz aus Spinnenfäden reflectirten, bis herab zu solchen, bei denen nur mehr auf den Flächenschimmer eingestellt werden konnte, waren Messungen vorhanden, und es ist leicht ersichtlich, daß das Gewicht der ersteren Messungen viel mehr als dreimal so groß ist, als das der letzteren. Für den Winkel pm folgt die betreffende Rechnung in Anhang.

In der nächsten Tabelle folgt nun eine Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Werthe für die sämmtlichen genauer meßbaren Winkel. Col. 1 enthält die Angabe der Flächen; Col. 2 das Gewichtsmittel, auf gleiche Weise wie bei pm erhalten; Col. 3 die Anzahl von Mittelwerthen; Col. 4 den wahrscheinlichen Fehler.

	1.	2.	3.	4.
zx	$13^{\circ} 5' 43''$	4	13''	
xq	16 43 32	4	6	
qq'	18 23 15	3	4	
cv	32 24 52	3	19	

1.	2.	3.	4.
<i>vn</i>	29° 53' 36''	2	1''
<i>na</i>	27 45 0	3	1
<i>cw</i>	23 38 52	4	42
<i>ts</i>	14 4 7	5	133 = 2' 13''
<i>sp</i>	26 29 30	6	69 = 1 9
<i>pm</i>	18 20 5	7	12''
<i>ct</i>	31 4 52	3	29
<i>xn</i>	19 55 48	2	0

Eine Vergleichung der Zahlen dieser Tabelle mit den weiter unten mitgetheilten gerechneten Winkelwerthen zeigt, daß die Differenz gerechnet — beobachtet in sechs Fällen größer ist, als der wahrscheinliche Fehler. Es rührt dies daher, daß die gute Übereinstimmung der gemessenen Winkel untereinander in diesem Falle nur zufällig ist, welcher Zufall nur durch die geringe Zahl von Messungen in diesen Fällen ermöglicht wird.

Über die Berechnung des wahrscheinlichsten Axensystems mit Benützung der besseren gemessenen Winkel bemerke ich folgendes:

Ich hatte ursprünglich bei Herstellung der Gewichtsmittel nicht die genauen Wahrscheinlichkeitsformeln benützt, sondern Näherungsformeln; dadurch hatte ich als Fundamentalwinkel erhalten:

$$\begin{aligned}
 L &= na = 27^\circ 45' 31'' \\
 M &= pm = 18 \ 20 \ 7 \\
 N &= cv = 32 \ 24 \ 39 \\
 O &= vn = 29 \ 52 \ 4 \\
 P &= zx = 13 \ 4 \ 53 \\
 Q &= xq = 16 \ 43 \ 19 \\
 R &= \frac{qq'}{2} = 9 \ 11 \ 35
 \end{aligned}$$

Nun wendete ich eine bekannte Näherungsmethode an ¹⁾; ich berechnete erst aus *L* und *M* das genäherte Axenverhältniß

$$a : b : c = 0.526317 : 0.426585 : 1$$

daraus rechnen sich wieder die Winkel:

$$\begin{aligned}
 L_0 &= 27^\circ 45' 31'' \\
 M_0 &= 18 \ 20 \ 7 \\
 N_0 &= 32 \ 20 \ 51 \\
 O_0 &= 29 \ 53 \ 38 \\
 P_0 &= 13 \ 5 \ 45 \\
 Q_0 &= 15 \ 44 \ 20 \\
 R_0 &= 9 \ 12 \ 58
 \end{aligned}$$

¹⁾ Siehe V. v. Lang, Krystallographie. Wien 1867, pag. 351.

Nun verändere ich den Parameter a um $\Delta a = -0.000317$,
 so wird: $a + \Delta a : b : c = 0.526000 : 0.426585 : 1$
 woraus die Winkel folgen:

- $L_1 = 27^\circ 44' 40''$
- $M_1 = 18 \ 19 \ 53$
- $N_1 = 32 \ 21 \ 47$
- $O_1 = 29 \ 53 \ 33$
- $P_1 = 13 \ 5 \ 36$
- $Q_1 = 16 \ 43 \ 57$
- $R_1 = 9 \ 15 \ 7$

ebenso aus $a : b + \Delta b : c = 0.526317 : 0.426500 : 1$
 wo $\Delta b = -0.000085$

- $L_2 = 27^\circ 45' 31''$
- $M_2 = 18 \ 19 \ 47$
- $N_2 = 32 \ 20 \ 51$
- $O_2 = 29 \ 53 \ 38$
- $P_2 = 13 \ 5 \ 46$
- $Q_2 = 16 \ 44 \ 25$
- $R_2 = 9 \ 13 \ 10$

Das wahrscheinlichste Axenverhältniß ist nun

$$a + u \cdot \Delta a : b + v \cdot \Delta b : c$$

und für die Bestimmung der Factoren u und v gelten die Gleichungen:

$$\begin{cases} L-L_0 = (L_1-L_0) u + (L_2-L_0) v \\ \vdots \\ R-R_0 = (R_1-R_0) u + (R_2-R_0) v \end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{cases} D_1 = e_1 u + f_1 v \\ \vdots \\ D_7 = e_7 u + f_7 v \end{cases}$$

und

$$\begin{cases} \Sigma D \cdot e = u \cdot \Sigma e^2 + v \Sigma ef \\ \Sigma D \cdot f = u \cdot \Sigma ef + v \Sigma f^2 \end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{cases} A = u \cdot B + v \cdot C \\ D = u \cdot C + v \cdot E \end{cases}$$

woraus u und v folgen als:

$$u = \frac{CD-AE}{C^2-BE}; \quad v = \frac{AC-BD}{C^2-BE}$$

Durch Bildung der Differenzen D, e, f und Substitution in die Gleichung erhalte ich:

$$u \cdot \Delta a = -0.000148633; \quad v \cdot \Delta b = +0.000320907$$

daher das wahrscheinlichste Axensystem

$$a' : b' : c' = a + u \Delta a : b + v \Delta b : c = 0.526168367 : 0.426605907 : 1$$

oder kurz $a' : b' : c' = 0.52617 : 0.42661 : 1.$

Ich bin nun bei diesem Axenverhältniß stehen geblieben, obwohl es noch um ein Geringes zu verbessern gewesen wäre, und zwar aus folgendem Grunde: Aus der Tabelle der gerechneten Winkel ersieht man, daß die Differenz gerechnet — gemessen bei den Winkeln zx , vn , na (nahezu), ts , sp , pm innerhalb des wahrscheinlichen Fehlers fällt. Es wären also mittelst Methode der kleinsten Quadrate aus diesen Winkeln die Correctionen für a' , b' , c' zu rechnen. Nun sind aber

	gemessen	herechnet	Differenz in Secunden	Gewichte
zx	13° 5' 43''	13° 5' 42''	1	6
vn	29 53 36	29 53 36	0	20
na	27 45 0	27 45 7	7	45
ts	14 4 7	14 3 21	46	1
sp	26 29 30	26 29 50	20	2
pm	18 20 5	18 20 2	3	20

also nur bei ts und sp eine erheblichere Differenz von 46 resp. 20 Secunden, allein gerade bei diesen zwei Winkeln ist auch das Gewicht ein sehr geringes, so daß diese Winkel gegenüber den Werthen vn , na , pm fast gar keinen Einfluß hätten; letztere aber stimmen mit den gerechneten ohnedies fast vollkommen überein.

In der Tabelle auf den folgenden Seiten habe ich die aus obigem Axensystem gerechneten Winkel (II), die von mir beobachteten Werthe als Gewichtsmittel (III), die Grenzwerte (IV) und die Anzahl der Messungen (V) gegeben. Ferner die Angaben Mitscherlich's (VI), die Mittel der Messungen Schrauf's an künstlichen Krystallen (VII), die gerechneten Werthe von Miller und v. Zepharovich (VIII, IX) die gemessenen Winkel von v. Zepharovich und Schrauf (X, XI), die Werthe von Haüy, Scacchi gerechnet und gemessen (XII, XIII, XIV) und unter XV einige Beobachtungen verschiedener Autoren.

I.	II. Br. ger.	III. Br. gem.	IV. Grenzwerte	V. Zahl	VI. Mitsch. ger.	VII. Sch. gem.	VIII. Miller
<i>cv</i>	32°21'17	32°24'52*	32°17'0 — 32°35'30	13	—	—	32°18
<i>cw</i>	51 43 3	—	—	—	—	—	51 40
<i>cn</i>	62 14 53	62 14 12	61 46 20 — 62 21 10	5	—	—	62 12
<i>nn'</i>	124 29 46	—	—	—	—	—	124 24
<i>vn</i>	29 53 36	29 53 36*	29 22 50 — 30 2 40	12	—	—	29 54
<i>na</i>	27 45 7	27 45 0*	26 14 0 — 28 37 50	19	—	—	27 48
<i>nn''</i>	55 30 14	—	—	—	—	55 32	55 36
<i>cu</i>	38 0 10	—	—	—	—	—	37 58
<i>ce</i>	66 53 48	—	—	—	—	—	66 53
<i>uu'</i>	76 0 20	—	—	—	—	—	75 56
<i>ee''</i>	46 12 24	—	—	—	—	—	46 15
<i>bk</i>	58 20 17	—	—	—	—	—	58 19
<i>bm</i>	39 2 4	—	—	—	—	—	39 1
<i>mm'</i>	78 4 8	—	—	—	—	—	78 2
<i>br</i>	16 58 55	16 35 20	16 23 40 — 16 47 0	2	—	—	—
<i>bp</i>	42 29 41	42 33 20	41 39 30 — 43 16 20	4	—	—	42 29
<i>bl</i>	50 41 43	—	—	—	—	—	—
<i>bx</i>	70 0 21	—	—	—	—	—	70 0
<i>rp</i>	25 30 46	25 29 21	25 0 0 — 26 3 30	5	—	—	—
<i>rl</i>	33 42 48	33 39 40	—	1	—	—	—
<i>px</i>	27 30 40	27 32 41	27 18 30 — 27 35 0	7	—	—	27 31
<i>lx</i>	19 18 38	18 28 0	—	1	—	—	—
<i>pn</i>	47 30 19	47 27 50	—	1	47°31' 0	47 23	—
<i>xn</i>	19 59 38	19 55 48	19 30 0 — 20 11 20	8	—	—	—
<i>pp'</i>	95 0 38	—	—	—	95 2 0	94 57 5	95 2
<i>cψ</i>	18 32 14	—	—	—	—	—	—
<i>cω</i>	23 19 16	23 38 52	22 58 10 — 24 12 0	10	—	—	—
<i>ct</i>	31 6 47	31 4 52	30 45 0 — 31 30 30	14	—	—	31 5
<i>cs</i>	45 10 8	—	—	—	45 4 0	—	45 8
<i>cy</i>	56 27 56	—	—	—	—	—	56 26

Krystallographische Studien über rhombischen Schwefel.

IX. v. Zeph. ger.	X. v. Zeph. gem.	XI. Schraub gem.	XII. Hauy	XIII. Scacchi. ger.	XIV. Scacchi gem.	XV.	l.
—	—	—	—	32°25'50	32°33	—	<i>cv</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>cw</i>
62 17 12*	62 16 48	—	—	62 19 10	62 18	—	<i>cn</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>nn'</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>vn</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>na</i>
55 25 36	55 25	—	56 10 6	55 21 40	55 24	—	<i>nn''</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>cu</i>
—	—	—	—	66 54 0	66 57	—	<i>ce</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>uu'</i>
—	—	—	46 14 0	46 12 0	—	—	<i>ee''</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>bk</i>
—	—	—	—	39 6 50	—	—	<i>bm</i>
—	—	—	77 19 12	73 13 40	—	78 12 40 Lévy	<i>mm'</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>br</i>
—	—	—	—	—	—	42 29	<i>bp</i>
—	—	—	—	—	—	Kupffer	<i>bl</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>bx</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>rp</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>rl</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>px</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>lx</i>
47 25 40	47 25 0	—	47 47 58	47 26 30	—	—	<i>pn</i>
—	—	—	—	19 57 10	19 59	—	<i>xn</i>
94 51 20	94 50 57	94 52	95 35 56	94 53 0	94 55	—	<i>pp'</i>
18 32 0	18 7 apr.	—	—	—	—	—	<i>cψ</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>cω</i>
—	—	—	—	31 9 0	31 12	—	<i>ct</i>
45 9 46	45 10 —	—	—	45 12 40	45 11	—	<i>cs</i>
—	—	—	—	56 29 50	56 31	—	<i>cy</i>

I.	II. Br. ger.	III. Br. gem.	IV. Grenzwerthe	V. Zahl	VI. Mitsch. ger.	VII. Sf. gem.	VIII. Miller
<i>cp</i>	71°39'58	71°50'	71°37'40 — 72° 0'10	3	71°38'30	—	71 39
<i>pp</i>	36 40 4	—	—	—	36 43 0	36 46	36 43
<i>wt</i>	7 47 31	7 51 28	6 38 0 — 8 9 0	11	—	—	—
<i>wp</i>	48 20 42	47 30 50	—	1	—	—	—
<i>ts</i>	14 3 21	14 4 7	13 19 0 — 15 7 0	22	—	—	—
<i>tp</i>	40 33 11	40 31 38	40 18 20 — 40 39 40	6	—	—	—
<i>sp</i>	26 29 50	26 29 30	25 29 10 — 28 10 20	23	—	26 30	—
<i>pm</i>	18 20 2	18 20 5*	18 8 30 — 18 28 0	34	18 21 30	—	—
<i>pp</i>	143 19 56	—	—	—	—	143 13	—
<i>cz</i>	50 57 33	51 0 43	51 0 0 — 51 2 20	3	—	—	50 54
<i>cx</i>	64 3 15	—	—	—	—	—	64 0
<i>cq</i>	80 47 24	—	—	—	—	—	—
<i>zx</i>	13 5 42	13 5 43*	12 58 0 — 13 43 30	20	—	—	13 6
<i>xq</i>	16 44 9	16 43 32*	16 18 10 — 17 1 30	27	—	—	—
<i>qq</i>	18 25 12	18 23 15*	18 8 30 — 18 32 30	13	—	—	—
<i>pp</i>	—	—	—	—	73 22 0	73 32·5	—
<i>pe</i>	—	—	—	—	—	—	—
<i>vs</i>	—	—	—	—	—	—	—

Vergleichen wir nun unser Axensystem mit denen anderer Beobachter:

$a : c$	$b : c$	$b : a$	Autor	Localität
0·5240	0·4263	0·8136	Kupffer	
0·5247	0·4266	0·8130	Scacchi	Campania
0·5252	0·4270	0·8130	Schrauf	Swoszowice
0·5253	0·4272	0·8132	v. Zepharovich	Swoszowice
0·5272	0·4272	0·8103	Mitscherlich	Künstlich
0·5271	0·4275	0·8148	Schrauf	Künstlich
0·5262	0·4266	0·8107	Brezina	Oker

Auffallend ist dabei zunächst das Schwanken der Elemente trotz der chemischen Gleichheit und Reinheit des vorliegenden Materials; ein anderer bemerkenswerther Umstand ist das stetige Fortschreiten der Verhältnisse $\frac{a}{c}$ und $\frac{b}{c}$, während sich $\frac{b}{a}$ unregel-

IX. v. Zeph. ger.	X. v. Zeph. gem.	XI. Schraub gem.	XII. Hauy	XIII. Seacchi ger.	XIV. Seacchi gem.	XV.	l.
71°39'45*	71°39'40	—	—	71°41'20	71°41	71°40'5	<i>cp</i>
36 40 30*	36 41 33	36 39	36 52 12	36 37 20	36 37'20	—	<i>pp</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>wt</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>wp</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>ts</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>tp</i>
26 29 59	26 28 51	26 27'6	—	—	—	—	<i>sp</i>
—	—	—	18 26 6	18 18 40	18 20	—	<i>pm</i>
143 19 30	143 20 30	—	—	—	—	—	<i>pp</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>cz</i>
—	—	—	—	64 6 30	64 10	—	<i>cx</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>cq</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>zx</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>xq</i>
—	—	—	—	—	—	—	<i>qq</i>
—	—	73 34'5	72 41 20	73 35 0	72 35	—	<i>pp</i>
—	—	—	—	36 47 30	—	—	<i>pe</i>
—	—	—	—	33 24 40	33 22	—	<i>vs</i>

mäßig ändert. Abweichend verhalten sich nur meine Werthe, was vielleicht vom bedeutenden Unterschiede des Habitus von dem anderer Vorkommnisse herrühren mag. Während die Krystalle sonst vorwaltend pyramidal durch 111 oder 113 sind, sind die vorliegenden kugelförmig durch gleichmäßige Ausbildung fast aller auftretender Flächen. Bekanntlich ist aber eine Verschiedenheit des Habitus nicht selten von einer Verschiedenheit der Elemente begleitet.

Bei den übrigen Krystallen mögen die Differenz und das regelmässige Fortschreiten den Grund in einer Erscheinung finden, die schon vor zehn Jahren von Schrauf ¹⁾ beobachtet wurde. Es ändern sich nämlich die Winkel der Schwefelkrystalle sehr bedeutend mit der Temperatur; leider jedoch liegen keine Temperaturangaben der

¹⁾ Wiener Akad. Sitzungsab. XLI. 79.

verschiedenen Messungen vor, mit Ausnahme derer von Schrauf bei 16° C. und der meinigen bei circa 19° C.

Wichtig ist (wie auch v. Zepharovich bemerkt ¹⁾, daß die an künstlichen und an Swosowicaer Krystallen angestellten Messungen Schrauf's eine ziemlich bedeutende Differenz zeigen, während erstere mit den Mitscherlich'schen Werthen für künstlichen Schwefel fast ident sind.

Der künstlich erhaltene Schwefel (worunter ich den in Laboratorien erzeugten verstehe, der als chemisch rein betrachtet werden darf) unterscheidet sich also vom natürlichen jedenfalls krystallographisch. Eine nächste Frage, die an einer anderen Stelle behandelt werden soll, ist die, ob sich die verschiedenen, für natürliche Schwefelkrystalle aufgestellten Axensysteme durch Temperaturverschiedenheiten erklären lassen.

Zum Schlusse meiner Arbeit erübrigt es, meinen Dank allen jenen Herren abzustatten, die mich bei derselben durch Überlassung von Materiale und den unter ihrer Leitung stehenden Hilfsmitteln überhaupt auf das liberalste unterstützten, den Herren: Professor V. v. Lang, Director Stephan, Director Tschermak und Hüttenmeister Ulrich in Oker.

A N H A N G.

Die erwähnte Formel zur Herstellung des Gewichtsmittels und ihre Anwendung auf einen speciellen Fall, die ich weiter oben (pag. 542) erwähnte, ist folgende:

Man erhält aus einer Reihe gleichartiger Einzelmessungen $\omega_{h1}, \omega_{h2}, \omega_{h3} \dots \omega_{hm}$ das Mittel $\omega_h = \frac{\sum_{k=1}^{k=m} \omega_{hk}}{m}$ und den Fehler einer Einzelbeobachtung $f_{hk} = \omega_h - \omega_{hk}$, daher die Summe der Fehlerquadrate von ω_h $F_h = \sum_{k=1}^{h=m} f_{hk}^2$ und das Gewicht $P_h = \frac{m^2}{2F_h}$

Auf diese Weise entstehen die Mittelwerthe:

¹⁾ Jahrb. der geol. Reichsanstalt XIX, 225.

$\omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \dots \ \omega_n$ mit den Fehlerquadratsummen
 $F_1 \ F_2 \ F_3 \ \dots \ F_n$ und den Gewichten,
 $P_1 \ P_2 \ P_3 \ \dots \ P_n$

daraus ergibt sich der wahrscheinlichste Werth von ω und dessen wahrscheinlicher Fehler

$$\omega = \frac{\sum_{h=1}^{h=n} \omega_h \cdot P_h}{\sum_{h=1}^{h=n} P_h} = \frac{\sum_{h=1}^{h=n} m^2_h \frac{\omega_h}{F_h}}{\sum_{h=1}^{h=n} \frac{m^2_h}{F_h}}$$

$$F = 0.47 \dots \sqrt{\frac{2}{n} \frac{\sum P_h (\omega - \omega_h)^2}{\sum P_h}}$$

Anwendungen dieser Formel sind aus den Untersuchungen von Schabus, v. Kokscharow, Kupffer bekannt; doch will ich für den Winkel pm die vollständige Entwicklung des wahrscheinlichsten Werthes als Beispiel geben. In 1. Colonne steht die Nummer des Krystals, in 2. die Einzelmessungen, in 3. die Abweichung vom Mittel (in Secunden) in 4. deren Quadrat.

I	18°	20'	40"	27	729
		21	10	57	3249
		21	20	67	4489
		19	0	73	5329
		19	40	33	1089
		19	30	43	1849
		20	10	3	9
<hr/>					
	18	20	13	7	16743
II	18	18	10	90	8100
		21	50	130	16900
		19	40	0	0
		18	10	90	8100
		18	0	100	10000
		22	10	150	22500
<hr/>					
	18	19	40	6	65600
VI	18	20	30	977	954529
		8	30	257	65049
		28	0	1427	2036329
		17	19	50	2663
<hr/>					
	18	4	13	4	10147476
XI	18	27	0	180	32400
		21	0	180	32400
	<hr/>				
	18	24	0	2	64800

III	18°	21'	0"	92	8464
		20	0	32	1024
		20	0	32	1024
		19	50	22	484
		20	20	32	2704
		19	50	22	484
		18	10	78	6084
		19	30	2	4
		22	0	152	23104
		16	10	198	39204
		20	20	52	2704
		16	20	188	35344
<hr/>					
	18	19	28	12	120628
<hr/>					
VII	18	22	30	197	38809
		18	10	63	3969
		17	0	133	17689
		19	10	3	9
<hr/>					
	18	19	13	4	60476
<hr/>					
VIII	18	20	0	123	15156
		22	0	3	9
		24	10	127	16129
<hr/>					
	18	22	3	3	31294

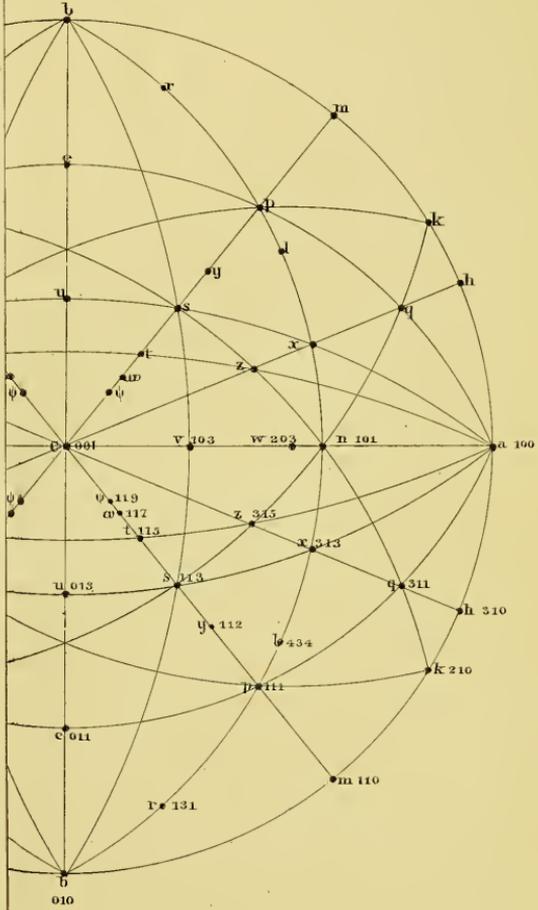
Aus den sieben Mittelwerthen $\omega_1, \dots, \omega_7$, den zugehörigen Fehlerquadratsummen F_1, \dots, F_7 und der jeweiligen Zahl von Einzelmessungen m_1, \dots, m_7 wird nun in folgender Tabelle das Gewichtsmittel gebildet.

Dabei bemerke ich, daß man zweckmäßig nicht mit den ganzen Winkeln in Colonne 2 eingeht, sondern mit dem Überschuß eines jeden Mittelwerthes über irgend einen Minimalwerth, z. B. über den kleinsten unter ihnen. Der resultirende Winkelwerth ω ist dann der Rest, den man zu dem ausgeschiedenen Winkel hinzuaddiren muß, um den wahrscheinlichsten Werth zu erhalten. Daß diese Vereinfachung gestattet ist, lehrt ein Blick auf die obenstehenden Formeln.

Die Tabelle giebt nun in 1. Colonne die Nummer des Krystals, in 2. den Überschuß eines jeden Mittelwerthes über den kleinsten von ihnen, 18° 4' 13 in Secunden, in 3. die Summe der Fehlerquadrate F_h , in 4. das Quadrat der Anzahl von Einzelmessungen m^2_h , in 5. den Quotienten $\frac{m^2}{F}$ multiplicirt mit 1000, in 6. die Zahl der 5. Col. multiplicirt mit dem Winkelwerth der 1. Colonne,

$$\text{also } \frac{m^2_h \omega_h}{F_h} \cdot 1000; \text{ wegen}$$

Fig. 3.



Brezina, Krystallographische Studien.

Fig. 1.

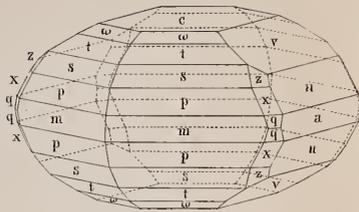


Fig. 2.

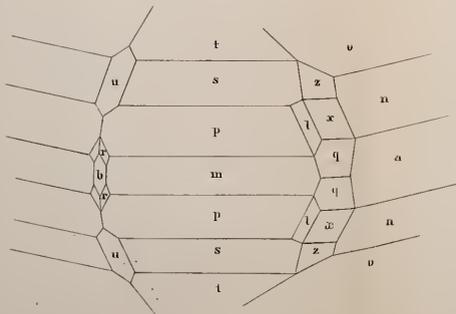
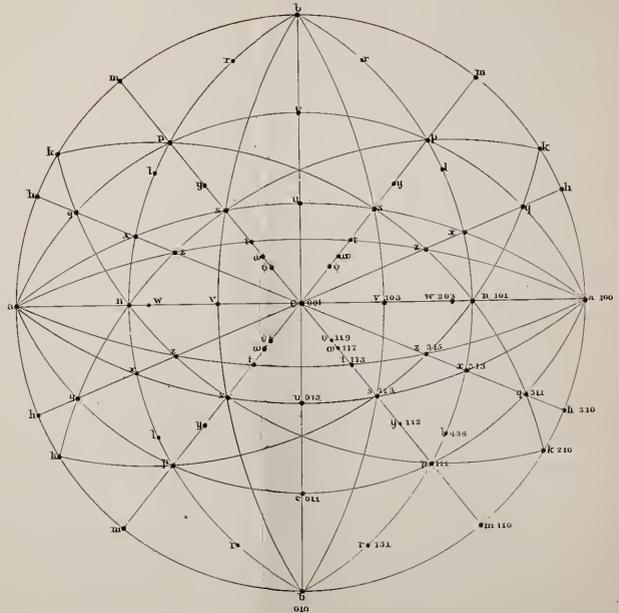


Fig. 3.



$$\omega = \frac{\sum_{h=1}^{h=n} \frac{m^2_h \omega_h}{F_h}}{\sum_{h=1}^{h=n} \frac{m^2_h}{F_h}}$$

erhält man ω , indem man die Summe der Zahlen in der 6. Colonne durch die Summe der 5. Col. dividirt; wie man sieht, fällt dabei der constante Factor $\frac{1000}{2}$ in Zähler und Nenner hinweg; dadurch erhält man den Werth $0^\circ 15' 52''$, also

$$pm = 18^\circ 4' 13'' + 0^\circ 15' 52'' = 18^\circ 20' 5''.$$

Nun folgt in Col. 7 die Differenz eines jeden Mittelwerthes vom Gewichtsmittel oder $\omega - \omega_h$, in Col. 8 das Quadrat dieser Differenz, in Col. 9 das Product $(\omega - \omega_h)^2 \frac{m^2_h}{F_h} \cdot 1000$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
I	960	16743	49	29·266	28095·4	8	64	18730
II	927	65600	36	5·488	5087·4	25	625	34300
III	945	120628	144	11·838	10923·3	37	1369	163431
VI	0	10147476	16	16	0·0	932	906304	145009
VII	900	60476	16	2·646	2381·4	52	2704	71548
VIII	1070	31294	9	2·876	3077·3	118	13924	400454
XI	1187	64800	4	617	732·4	235	55225	340738
					52·847	50297·2		1174210

Der wahrscheinliche Fehler ist

$$F = 0·47 \dots \sqrt{\frac{2 \sum \frac{m^2}{F_h} (\omega - \omega_h)^2}{n \sum \frac{m^2}{F_h}}}$$

er berechnet sich aus der Summe der Zahlen in Col. 9, derer in Col. 5, aus dem constanten Factor $0·47 \dots$ und der Anzahl von Mittelwerthen n ; die betreffenden Gewichtsmittel und zugehörigen Fehler finden sich in der Tabelle pag. 542 zusammengestellt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: [60](#)

Autor(en)/Author(s): Brezina Aristides

Artikel/Article: [Krystallographische Studien über rhombischen Schwefel. 539-553](#)