Die Krystallform des unterschwefelsauren Blei Pb S_2 O $_6$ ·4aq und das Gesetz der Trigonoëder an circularpolarisirenden Krystallen.

Von Aristides Březina,

Assistenten am kais. kön. Hof- Mineralien-Cabinete.

(Mit 2 lithogr. Tafeln u. 10 Holzschn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1871.)

Unter den neun bisher bekannten einaxigen Substanzen mit Circularpolarisation hat man nur zwei gefunden, deren Krystallform einen wesentlichen Gegensatz von rechts und links zeigt, die also gestattet, aus der Form einen Schluss auf den Sinn der optischen Drehung zu ziehen: den Quarz und das überjodsaure Natron ¹.

Zwei andere Substanzen, Benzil und Strychninsulfat, sind Gegenstand eingehender Untersuchungen Descloizeaux's ² gewesen; an keiner von beiden gelang es, enantiomorphe Flächen hervorzubringen.

Die Seltenheit schöner Krystalle des Zinnobers haben grössere Versuchsreihen an dieser Substanz bisher verhindert; ich hoffe jedoch die Resultate meiner diesbezüglichen Studien an reichem Materiale demnächst vorlegen zu können.

Eine grössere Gruppe circularpolarisirender Krystalle, Salze der Unterschwefelsäure, war seit Heeren³ Gegenstand krystallographischer Untersuchungen, die mannigfache Abnormitäten erkennen liessen; als vor nicht langer Zeit durch Pape⁴ die opti-

Groth, Monatsbericht der Berliner Akademie 1869, 140 und Pogg. Ann. CXXXVII, 433.

² Descloizeaux, Compt. rend. XLIV, 876 und 909, 1857, LXVIII, 308, 1869. LXX, 1209, 1870.

³ Heeren, Pogg. Ann. VII, 55, 1826.

⁴ Pape, Pogg. Ann. CXXXIX, 244, 1870.

290 Březina.

schen Eigenschaften dieser Substanzen erkannt wurden, ward eine erneuerte krystallographische Bearbeitung des vorhandenen Materials, sowie eine experimentelle Prüfung deren Resultate nothwendig.

Im Nachfolgenden gebe ieh zunächst eine kritische Zusammenstellung der am unterschwefelsauren Blei bisher beobachteten Thatsachen; daran reihe ich die Angabe der von mir seit mehr als einem Jahr gemachten Versuche, welche gestatten, die an dieser Substanz gefundenen Abnormitäten durch anderweitig bekannte Erscheinungen zu erklären und die Analogie der Formen mit denen des Quarz erkennen lassen.

Bei Vergleichung gewisser Eigenschaften beider Substanzen zeigte sich eine eigenthümliche Gesetzmässigkeit, welcher auch von der einzigen einschlägigen Beobachtung am überjodsauren Natron nicht widersprochen wird; der Nachweis dieser Gesetzmässigkeit bildet den Schluss dieses Aufsatzes.

1. Die Beobachtungen Heeren's.

Heeren gibt an, dass man die Formen des unterschwefelsauren Blei auf zwei Typen beziehen könne, den rhomboëdrischen und den trigonalen; die vorkommenden Formen nähern sich bald mehr dem einen, bald mehr dem andern; "da indessen am häufigsten diejenigen Krystallisationen vorkommen, bei welchen die gleichartigen Flächen verticaler Hauptzonen Grundkanten mit einander bilden, wie dies Figur 9 und 10 (copirt auf Taf. I, Fig. 1 und 2) zeigen, so dürfte ein Bipyramidaldodekaëder zur Grundform zu wählen sein. Da ferner die mit P bezeichneten Flächen am reinsten ausgebildet zu sein pflegen, so will ich diese als die primären betrachten". I. c. pag. 184.

Gemessen sind von Heeren $PP^1=119^\circ$, also aP (Suppl.)= 59°,30; r stumpft die Kanten PP gerade ab; o wird als zu Messungen ungeeignet erklärt.

Ferner pag. 185: "Die Flächen der verticalen Hauptzonen kommen an den von mir beobachteten Krystallisationen nie vollzählig, sondern stets halbirt vor, jedoch auf verschiedene Weise.

- a) Halbirte Combinationen, bei denen in den abwechselnden Zonen die gleichartigen Flächen vollzählig vorhanden sind.
- b) Halbirte Combinationen, bei denen jede Zone nur die Hälfte der gleichartigen Flächen besitzt, indem sie in den beiden Krystallhälften abwechseln.

Die Formeln bleiben dieselben. Fig. 11." (Copirt auf Taf. I, Fig. 3.)

II. Die Beobachtungen Groth's 1.

Groth führt über die Ausbildung seiner Krystalle folgendes an:

"Die Krystalle, welche mir zur Untersuchung dienten, waren grösstentheils durch Vorherrschen der Basis tafelartig und zwar durch Vorherrschen dreier Pyramiden- (Rhomboëder-) Zonen dreiseitig, Fig. 6" (copirt auf Taf. I, Fig. 4 und 5). "Meist waren die drei gross ausgedehnten Zonen die flächenreicheren und in denselben herrschten die Hälftflächen der Pyramide 1/2 P vor, derart jedoch, dass seine Flächen oben und unten, nicht aber in der klein ausgedehnten Zone erschienen, also eine trigonale Pyramide (Trigonoëder) bildeten. Dasselbe war in ganz analoger Weise in den kleinflächigen Zonen mit der hemiëdrischen Form der Grundpyramide P der Fall, nur dass deren Flächen sich auch noch hie und da in der Hauptzone zeigten, ohne dass es möglich gewesen wäre, darin Gesetzmässigkeit aufzufinden. Nur trigonotyp hemiëdrisch scheint die von Heeren nicht beobachtete Form $\frac{2}{3}P$ aufzutreten; dagegen fand ich die von Heeren als nicht messbar angegebene Fläche x (Rammelsberg, kryst. Chemie, S. 75, Fig. 85), welche nach meinen Messungen 2P ist, denselben Krystallen als Rhomboëder ausgebildet. Das Prisma ∞P tritt oft hinzu, an manchen Individuen durch Vorherrschen von 3 Flächen (an der kleinern Zone, an der grössern nur in Spuren) als trigonales Prisma. Ausser diesen Krystallen finden sich seltener auch eigentlich rhomboëdrische, entweder $\frac{1}{2}R$ oder $\frac{2}{3}R$ (aus $\frac{1}{2}P$ und $\frac{2}{3}P$ entstanden), untergeordnet die Basis oR2R und ∞R , einzeln oder zusammen."

¹ Groth. Pogg. Ann. CXXXV, 663, 1868.

292 Březina.

Ferner l. c. pag. 665: "Indessen sind genaue Messungen auch bei den kleinen Krystallen dieser Substanz wegen der Unebenheiten der Flächen nicht möglich."

III. Pape's Angaben.

l. c. pag. 224. "Bei dem am leichtesten und schönsten krystallisirenden Bleisalze fanden sich auch Zwillinge aus rechts und links drehenden Krystallen mit der Endfläche als Verwachsungsfläche, an denen die Airy'schen Spiralen in grösster Vollkommenheit beobachtet werden konnten."

pag. 235. "Bei den vier untersuchten unterschwefelsauren Salzen, deren Krystallformen der Hauptsache nach bekannt sind, habe ich mich gleichfalls bemüht, solche hemiëdrische Formen" (welche den Sinn der Drehung zu bestimmen erlauben) "zu finden, und zu dem Zwecke eine grosse Zahl der bestausgebildeten Krystalle beobachtet, aber ohne jeden Erfolg."

pag. 236. "Um diesen Versuch zu machen, wurden in eine krystallisationsfähige Lösung grössere Krystalle gelegt, an deren Seitenecken mit einem Messer Flächen von der ungefähren Richtung, zum Theil einer linken, zum Theil einer rechten Trapezfläche möglichst eben angeschnitten waren. Die Krystalle wuchsen in der Lösung weiter und an einigen der abgeschnittenen Stellen bildeten sich vollkommen spiegelnde neue Flächen, an einzelnen sogar mehrere von verschiedener Neigung gegen die Hauptaxe. Gleichzeitig traten aber auch an anderen nicht verletzten Stellen des Krystalles, an den verschiedenen Endkanten, verschiedene neue, sonst nie beobachtete Flächen auf."

Nachdem Pape sodann erwähnt hat, dass bei weiterem Liegen in der Lösung diese intermediären Flächen wieder verschwanden, fährt er fort:

"Um die neuen Flächen zu bestimmen, sind mehrere sorgfältige Messungen ausgeführt, auch an anderen schon bekannten Flächen. Danach treten das Prisma zweiter Ordnung, und zwar allem Anscheine nach als trigonales Prisma, und in derselben Verticalzone die Fläche $2a:a:2a:c=\frac{1}{2}P$ namentlich häufig auf. Ab und an werden noch einige Flächen geringerer Neigung gegen die Hauptaxe beobachtet. An einigen Krystallen wurde auch an vorher unverletzten Stellen eine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen P und dem in der benachbarten Zone

belegenen $\frac{1}{2}P$ gerade abstumpfte. Diese Fläche trat doppelt auf und zwar noch an der Kante desselben P mit einem zur anderen Seite gelegenen $\frac{1}{2}P$. Beide Flächen gehören also einem Skalenoëder $\frac{7}{3}$ $a:a:\frac{7}{4}$ $a:\frac{7}{10}$ c an, dessen stumpfe Endkanten über P liegen.

Hienach tritt an dem Bleisalze eine hemiëdrische Form wirklich auf, die man als Tetartoëder erwartet, um aus ihr den Sinn der Drehung bestimmen zu können."

Ferner: "Bis jetzt sind andere Flächen als die genannten indess nicht hervorgebracht und es ist demnach zur Zeit auch bei diesem Salze noch nicht möglich, die Richtung der Drehung der Polarisationsebene im voraus zu bestimmen."

Bevor ich nun daran gehe, meine Beobachtungen an dieser Substanz mitzutheilen, muss ich von den Angaben eines jeden der erwähnten Autoren dasjenige ausscheiden, was in Folge von Druckfehlern oder nicht hinreichend präciser Ausdrucksweise mit anderen Angaben desselben Autors in Widerspruch steht.

Dies gilt zunächst von folgenden Angaben Heeren's:

- 1. Dass sich die Krystalle bald mehr dem Typus, Fig. 1 und 2, Taf. I, bald mehr dem Fig. 3, Taf. I nähern und
- 2. dass die Flächen der Verticalzonen nie vollzählig, sondern stets halbirt vorkommen.

Denn der Anblick der drei Figuren zeigt unmittelbar, dass intermediäre Formen zwischen den beiden Typen trigonal und rhomboëdrisch nur dadurch möglich sind, dass eine der beiden Formen P oder r zwölfflächig auftritt, und zwar entweder mit einem vorherrschenden Rhomboëder und untergeordnetem Gegenrhomboëder oder mit einer vorherrschenden trigonalen Pyramide und einer untergeordneten verwendeten. Da aber nach 2. diese Flächen nie vollzählig auftreten, auch das Vorkommen der Gegengestalt von P oder r nirgends erwähnt wird, sind die beiden Angaben unvereinbar; und nachdem sich nicht entscheiden lässt, welche von beiden Beobachtungen für die Krystalle Heeren's Giltigkeit hat, müssen beide, als zweifelhafte, unberücksichtigt bleiben.

Bezüglich der Angaben Groth's, waren einige Punkte von grosser theoretischer Wichtigkeit nicht mit solcher Entschiedenheit ausgesprochen, dass sich Schlüsse von vollkommener Sicher294 Březina.

heit darauf hätten basiren lassen. Namentlich wichtig war zunächst die Frage, ob in der That ein Übergang vom rhomboëdrischen zum trigonalen Typus stattfindet, ob speciell an Krystallen von rhomboëdrischem Habitus die Pyramide $\frac{2}{3}p$ in drei abwechselnden Zonen mit horizontalen Basiskanten, d. h. als trigonal in geometrischem Sinne auftritt; ob ferner das hexagonale Prisma $\infty R = (2\bar{1}\bar{1})$ wirklich typisch trigonal, drei abwechselnde Flächen vorherrschend vorkommt und unter welchen Nebenumständen. Ich habe mich deshalb an meinen verehrten Freund Dr. Groth gewendet, welcher mir mit dankenswerther Bereitwilligkeit folgende briefliche Mittheilung machte:

"In meinem Aufsatze krystallogr. opt. Untersuchungen (Pogg. CXXXV, 663) kam es mir bei Beschreibung des unterschwefelsauren Blei zunächst nur darauf an, die ersten Messungen mit dem Reflexionsgoniometer an diesem Körper mitzutheilen. Ich nannte damals nach dem Vorgange Rammelsberg's (krystall. Chemie pag. 75) die daselbst vorkommenden Formen "Trigonoëder". Als ich mich einige Zeit darauf, mit besserem Material (von Herrn Pape erhalten) ausgerüstet, wieder mit dem Salze beschäftigte, ergab sich mir dies sofort als ungenau und diese Formen als nach der Basis verwachsene Rhomboëderzwillinge. Da ich seit längerer Zeit eine grosse Reihe einzelner Körper krystallographisch und optisch untersucht hatte, wollte ich eine Fortsetzung meiner "kryst. opt. Unters." veröffentlichen und bei dieser Gelegenheit als Nachtrag zu jener ersten Reihe jenen Irrthum berichtigen. Bis heute bin ich aber nicht dazu gekommen, das ziemlich grosse Materiale druckfertig zu machen, bitte Sie also, in Ihrem zu erwartenden Aufsatze darauf Bezug zu nehmen. Ferner wünschen Sie noch nähere Angaben in Betreff der Angabe, dass das Prisma" (nämlich ∞R) "sich an den Krystallen finde, und vermuthen, da ich keine Messungen angegeben habe, dass es vielleicht ein sehr steiles Rhomboëder gewesen sei, da Sie an der grossen Zahl von Ihnen zu Gebote stehenden Krystallen dasselbe nie beobachtet haben. Ieh habe sofort meine alten, freilich fast sämmtlich verwitterten Krystalle hervorgesucht und gefunden, dass sie wirklich das Prisma zeigen, wie ich mich durch Messung an dem beiliegenden Krystalle überzeugen konnte. Dass, wie ich angegeben, von den sechs Flächen desselben

drei vorherrschen, scheint mir einfach die Folge davon zu sein, dass an den betreffenden Zwillingen in den drei anderen Zonen steile Rhomboëderflächen vorkamen, also eine Folge verschiedener Ausdehnung der übrigen Flächen in den drei gleichartigen Zonen der positiven Rhomboëder gegenüber dem Verhalten in der Zone der negativen. Da alle sechs Flächen vorhanden waren und sonst nichts auf Hemimorphie hindeutet, kann sie auf dieser Erscheinung in keinem Falle beruhen und der Ausdruck "trigonales Prisma" in meiner Beschreibung ist danach ebenfalls zu berichtigen."

In Folge dieser Berichtigung stellen sich nun die Angaben Groth's folgendermassen: die Grundform des unterschwefelsauren Blei ist das Rhomboëder mit einem Axenverhältnisse $a:c=1:1\cdot5152$; die beobachteten Formen $\frac{1}{2}R,\frac{2}{3}R,R,2R,oR,\infty R$; Verwachsungszwillinge mit der morphologischen Axe als Drehungsaxe, oR, der Basis, als Zwillings- und Verwachsungsfläche erzeugen Formen von trigonalem Habitus.

Da sich unter meinen Krystallen niemals grössere trigonale Zwillinge fanden, gebe ich in Fig. 21, Taf. II eine Zeichnung des oben erwähnten, das Prisma $\infty R = (2\bar{1}\bar{1})$ zeigenden Krystalles, den ich meinem Freunde Groth verdanke.

Es erübrigt noch die Besprechung der Pape'schen Beobachtungen.

Nachdem er pag. 235 erwähnt, es sei niemals gelungen, solche hemiëdrische Flächen zu finden, welche den Sinn der Drehung zu bestimmen erlauben würden, spricht er p. 236 von dem Auftreten des Prisma's zweiter Ordnung als trigonales Prisma. Diese beiden Angaben sind unvereinbar, da das Auftreten des Prismas (101) als trigonales an einem rhomboëdrischen Krystall bereits enantiomorphe Tetartoëdrie bedingt, also einen wesentlichen Gegensatz zwischen rechts und links erkennen lässt. Dieser Widerspruch liesse sich nur durch die Annahme erklären, die Krystalle hätten einen rein trigonalen oder einen dihexaëdrischen Habitus gehabt. Nachdem jedoch Pape auf pag. 235 von dieser Substanz sagt, ihre Krystallform sei der Hauptsache nach bekannt, und dieselben in einer früheren Mittheilung als rhomboë-

¹ Pape, Pogg. Ann. CXXV. 554. 1865.

drisch beschrieben und gezeichnet hat (mit $oR. + R. - \frac{1}{2}R = 111.\pi(100).\pi(110)$, so muss wohl eine der vorstehenden Behauptungen als nicht ganz sieher bezeichnet werden. Dies ist von Wichtigkeit bezüglich der weiteren Mittheilung, dass in derselben Vertiealzone (mit dem trigonalen zweiten Prisma) die Fläche $2a:a:2a:c=\frac{1}{2}P$ häufig auftritt. Die beiden Zeichen stimmen nicht überein. Nimmt man das Weiss'sche als richtig, so wird das Naumann'sche P2; in einer Vertiealzone mit $\infty P2$ können ja überhaupt nur Pyramiden mP2 vorkommen. Diese Auslegungsweise des Zeichens hat wohl viel Wahrscheinlichkeit für sich, da, wie später gezeigt werden soll, die Pyramide P2 sehr häufig und das trigonale Prisma $\infty P2$ an einigen Krystallen auftritt, allein trotzdem ist sie nur Muthmassung und nicht Gewissheit.

Ähnliches gilt von der an zwei benachbarten Kanten in der Zone $P: = \frac{1}{2}P$ beobachteten Flächen $\frac{7}{3}a: a: \frac{7}{4}a: \frac{7}{4}a: \frac{7}{10}c$; von dieser Fläche wird gesagt, dass sie diese Kante gerade abstumpft und doppelt auftrat; "beide Flächen gehören also einem Skalenoëder ⁷/₂a.... an^a; dieses als o kann sich nun entweder auf Skalenoëder beziehen, oder auf das Zeichen desselben; im zweiten Falle wäre es ganz ungerechtfertigt, da aus einer Zone eine Skalenoëderfläche nicht bestimmt werden kann; im ersten Falle bliebe noch immer das Zeichen des Skalenoëders ohne Beweis; und wenn es auch durchaus nicht meine Absieht sein kann, die Beobachtungen Pape's in Zweifel zu ziehen, so zeigt sich doch neuerdings die Nothwendigkeit des allgemein befolgten Gebrauches, neue Flächen mit der genügenden Anzahl von Messungen oder Zonen zu rechtfertigen, da sonst der geringfügigste Druckfehler im Stande ist, viele Resultate einer so schönen Arbeit mit Unsicherheit zu behaften.

Das einzige unzweifelhafte und wichtige Resultat in krystallographischer Beziehung ist daher die Entdeckung von Verwachsungszwillingen parallel der Basis aus rechts- und linksdrehenden Krystallen, die Air y'schen Spiralen zeigend.

Nachdem nun das bisher vorhandene gesammelt und das sichere vom zweifelhaften oder doch ungewissen geschieden ist, gehe ich zur Auseinandersetzung meiner eigenen Beobachtungen über. Die zu meinen Versuchen verwendete Substanz, ungefähr ein Pfund, erhielt ich durch Herrn G. A. Lenoir aus der chemischen Fabrik von Dr. Trommsdorf in Erfurt. Die Lösungen wurden, kalt gesättigt, dem freiwilligen Verdunsten überlassen; zur Bildung der grösseren Krystalle wurde in der Regel ein einzelner Krystall von etwa $\frac{1}{4}$ Zoll Grösse in eine gesättigte Lösung gebracht.

Eine vielfach beobachtete Eigenthümlichkeit ist die, dass bei ruhigem Ansatz fast alle Krystalle einer Lösung auf der nämlichen Krystallfläche liegend sich bildeten, meist eine Rhomboëder- oder die Basisfläche; an den Stellen, wo der Boden der Krystallisirschale nicht horizontal ist, wachsen die mit der Basis aufliegenden Krystalle so, dass die nach oben gekehrte Basisfläche horizontal wird, die untere Fläche also keine wirkliche Krystallfläche ist. Mit Ausnahme der Aufwachsfläche ist jedoch die krystallographische Orientirung der Krystalle eines Anschusses nicht constant.

Aus einer Lösung bilden sich beim ersten Anschusse fast lauter optisch gleichdrehende Krystalle; eine Eigenthümlichkeit, die auch bei hemiëdrischen Krystallen häufig beobachtet wurde. Eine weitere Eigenthümlichkeit theilt dieses Salz mit den

Eine weitere Eigenthümlichkeit theilt dieses Salz mit den meisten Bleiverbindungen; den sehr bedeutenden Einfluss der Schwere; er äusserst sich vorzüglich dadurch, dass die untere Krystallhälfte von der oberen immer mehr oder weniger verschieden ist; dreht man den Krystall in der Lösung um, so gleicht sich der Unterschied zuerst aus, sodann zeigt die jetzt oben liegende Seite dasselbe Verhalten wie die frühere; auch die Winkel werden durch die Einwirkung der Schwere nicht unbedeutend alterirt.

Endlich eine, der Analogie mit Quarz wegen sehr bedeutungsvolle Thatsache ist eine grosse Neigung zu Faserbildung und zu plattenförmiger Structur; die eigenthümlichen optischen Erscheinungen, die in Folge dieser Structur beobachtet werden, und die, nebst mehreren anderen an Amethysten seit langer Zeit bekannt sind, werde ich an anderer Stelle besprechen; sie sind zum Theil der Grund, weshalb Axenplatten aus unterschwefelsauren Salzen so oft im Polarisationsmikroskop betrachtet wurden, ohne dass die Circularpolarisation derselben aufgefallen wäre.

An den von mir beobachteten Krystallen fanden sich in geometrischer Beziehung drei verschiedene Ausbildungsweisen vor: die rhomboëdrische, die dihexaëdrische und die trigonale. Jede derselben bietet wieder durch das Vorherrschen gewisser Formen verschiedene Typen.

Ich gebe nun zunächst eine Übersicht der beobachteten Gestalten, bezogen auf ein Rhomboëder mit Axenlänge a:c=1:1.51603.; Axenwinkel = 97°39′26°6, Neigung zur Basis = 60°21′54°6, und unter Ausnahme der hemiëdrischen rhomboëdrischen Symmetrie (v. Lang) oder der trapezoëdrischen Tetartoëdrie (Naumann). Sodann eine Beschreibung der Combinationen, woraus der Charakter der Hemiëdrie ersichtlich werden wird; endlich die vorgenommenen Messungen und die Berechnung der wahrscheinlichsten, oben angeführten Elemente.

In der folgenden Tabelle ist in 1. Col. die Bezeichnung nach Miller, in 2. die nach Naumann, in 3. die abgekürzte, in den Combinationstabellen verwendete Bezeichnung, in 4. das orthohexagonale Zeichen (Schrauf), in 5. das Zeichen nach Weiss, und in 6. nach Levy-Descloizeaux (rhomboëdrisch).

Miller	Nau- mann	Abbr.	Schrauf	Weiss	Lévy- Descl.
(111) = (522)	0R + 1/3R	o 1/31·	(001) $\pi (203)$	$(\infty u : \infty a \infty a : \epsilon)$ $(3a : 3a : \infty a : \epsilon)$	a' $a^5/2$
π (411) π (711)	$+\frac{1}{2}R$ $+\frac{2}{3}R$	$\frac{1}{2}r$ $\frac{2}{3}r$	$\pi (101)$ $\pi (403)$	$(2a: 2a: \infty a: c)$ $(\sqrt[3]{2}a: \sqrt[3]{2}a: \infty a: c)$	a ⁴ a ⁷
$\pi (100)$ $\pi (5\overline{11})$ $\pi (110)$	$\begin{vmatrix} + & R \\ + & 2R \\ -\frac{1}{2}R \end{vmatrix}$	r $2r$ $1/_{2}r'$	$\pi (201)$ $\pi (401)$ $\pi (112)$	$(a: a: \infty a: c) (\frac{1}{2}a: \frac{1}{2}a: \infty a: c) (2a': 2a': \infty a: c)$	$egin{array}{c} p \\ e^5 \\ b^1 \end{array}$
$\pi (55\overline{1})$ $\pi (22\underline{1})$	$-\frac{2}{3}R$ $-R$	2/3r' r'	$\pi (223)$ $\pi (111)$	$(3/2a':3/2a':\infty a: c)$ $(a':a':\infty a: c)$	$e^{1/_{5}}$ $e^{1/_{2}}$
$ \begin{array}{c c} \pi & (111) \\ ? & \pi & (533) \\ \pi & (13.13.7) \end{array} $	$\begin{array}{c c} -2R \\ \pm \frac{2}{11}R \end{array}$	$\frac{2r'}{\frac{2}{11}R}$	$ \begin{cases} \pi(221) \\ \pi(4.0.11) \\ \pi(2.2.11) \end{cases} $	$(\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}a' : \infty a : c)$ $(\frac{11}{2}a : \frac{11}{2}a : \infty a : c)$	$ \begin{cases} e^1 \\ a^{5/3} \\ a^{7/13} \end{cases} $
π (211) κπ (210)	$0 \approx R$ $l^{\frac{2}{3}P^2}$	iR $^{2}/_{3}pl$	$ \begin{array}{c} (100, 110) \\ \frac{k}{2} (313) \end{array} $	$(a: a: \infty a: \infty c)$ $l (3a: \frac{3}{2}a: 3a: c)$	c^2
х л (201)	$r^{\frac{2}{2\sqrt{3}}P2}$		$\frac{\frac{1}{2}}{\frac{k}{2}}(023)$	$r\left(3a:\frac{3}{2}a: 3a: c\right)$	b^2
	2		2		

	Miller	Bau- mann	Abbr.	Schrauf	Weiss	Lėvy- Descl.
-	$\pi (52\overline{1})$	P2	P	(011, 312)	(2a: a: 2a: c)	$b^1d^1/_2d^1/_5$
	$\kappa\pi$ (412)	$l\frac{2P2}{2}$	2pl	$\frac{k}{2} (311)$	$l\ (a: \frac{1}{2}a: a: c)$	$b^{1}\!/_{2}d^{1}d^{1}\!/_{4}$
-	и π ($4\bar{2}1$)	$r\frac{2P2}{2}$	2pr	$\frac{k}{2} (021)$	$r(a: \frac{1}{2}a: a: e)$	$b^{1\!/}_{2}d^{1}d^{1\!/}_{4}$
	γ (13.8.3)	$l\frac{\frac{5}{12}P2}{2}$	⁵ / ₁₂ pl	$\frac{k}{2}$ (15·5·24)	l (12/5a : 1/2a : 12/5a : c)	$b^{1}/_{13}b^{1}/_{8}b^{1}/_{3}$
	(μπ (13·3·8)	$r \frac{9_{12}P2}{2}$	5/12 pr	$\frac{k}{2} (0.5.12)$	$r (\frac{12}{5}a : \frac{1}{2}a : \frac{12}{5}a : c)$	$b^{1}/_{13}b^{1}/_{8}b^{1}/_{3}$
-		$l\frac{\infty P2}{2}$	1	$\frac{k}{2} (310)$	$l (a: \frac{1}{2}a: a: \infty c)$	d^1
-	κπ (1110)	$r = \frac{\sim P2}{2}$	ipr	$\frac{k}{2}$ (010)	$r (a: \frac{1}{2}a: a: \infty c)$	d^1
-	ж π (-?-)	$+\frac{mRn}{4}$	x	$\frac{k}{2}(?)$		

Diejenigen der erwähnten Gestalten, deren Auftreten mit Sicherheit bestimmt ist, sind in die Projectionen Fig. 6 und 7, Taf. I aufgenommen; dass die letzteren für R und L Krystalle getrennt wurden, ist eine unerlässliche Forderung der Deutlichkeit sowohl als der Richtigkeit; sie wird übrigens in den nachfolgenden Beobachtungen noch weitere Unterstützung finden.

A. Rhomboëdrische Krystalle.

Typus I. $\pi(100) = r$ herrschend.

Dieser Typus entsteht fast immer und nur dann, wenn sich die Krystalle auf einer Rhomboëderfläche liegend bilden.

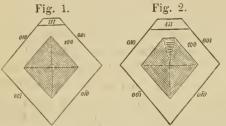
Beobachtete Combinationen:

1.
$$\pi(100)$$
 Fig. 8. 9. Taf. II. R und L
2. $\pi(100)$ (111) $\pi(22\bar{1})$ Fig. 10, 11. Taf. II. R und L .

So lange die Krystalle sehr klein, bis etwa 1 Linie Kantenlänge sind, zeigen sie nur die 1. Form, meist in der Ausbildung Fig. 9, durch Vorherrschen der Rhomboëderfläche, auf der sie liegen und ihrer Parallelfläche; an grösseren Krystallen, von einer Linie bis etwa zwei Linien, treten die Flächen (111) und $\pi(22\bar{1})$ hinzu; bei fortgesetztem Wachsthum zeigt sieh auch der Einfluss der Schwere deutlicher und bewirkt, dass die obenliegenden Flächen dominiren; dadurch bildet sieh bei Individuen von etwa 3—4 Linien die Form Fig. 11, bei welcher diejenigen Flächen der Gestalten (111) und $\pi(22\bar{1})$ ausgedehnt sind, welche mit der oberen Fläche $\pi(100)$ horizontale Kanten bilden.

Die Flächen der kleineren Krystalle (bis 1 Linie) sind meist glatt und glänzend, auch diejenige, auf der der Krystall gelegen ist.

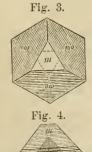
Beim Fortwachsen der Krystalle zeigt sich zunächst an der Aufliegefläche eine vierflächige Vertiefung Fig. 1 parallel mit

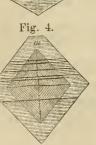


den Combinationskanten zu den anliegenden Rhomboëderflächen orientirt; die Streifung dieser stumpfen, vierflächigen Vertiefung, deren Mittelkanten keine scharfen geraden

Linien sind, ist aus der Figur ersichtlich; zuweilen, besonders bei stärker entwickelter Basis (111) bildet sich ein fünfflächiges Eck Fig. 2. Die Orientirung der Kanten und Streifen dieser Vertiefungen deutet darauf hin, dass sie von der Anlagerung von Platten parallel den Rhomboëder-, resp. Basisflächen herrühren.

Die Rhomboëderflächen selbst zeigen bei grösseren Krystallen in der Regel, besonders wenn die Temperatur bei ihrer Bildung





eine schwankende war, eine sehr gleichmässige horizotale Streifung parallel den Combinationskanten mit der Basis Fig. 3. Bei solchen Krystallen ist an den obenerwähnten Vertiefungen eine mehr oder minder stark ausgeprägte Streifung, ebenfalls parallel der Kante zur Basis zu beobachten, Fig. 4. Der ursprüngliche Damast der vertieften Felder zeigt an den Durchschnittspunkten mit diesen scharfen Linien keine geraden Furchen wie früher, sondern sägeförmige Linien, wie eine Betrachtung unter dem Mikroskope lehrt,

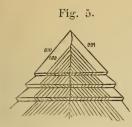


Fig. 5. Diese scharfen horizontalen Linien setzen sieh über die Vertiefungen hinaus auf die Rhomboëderflächen fort. Fig. 4; jede derselben lässt sieh um die ganze Polecke des Krystalls durch die 3 dieselbe bildenden Rhomboëderflächen verfolgen.

Häufig erweitern sich diese interponirten Lamellen und man sieht dann auf den Rhomboëderflächen einspringende Winkel, Fig. 12, Taf. II. An den Vertiefungen äussert sich dies durch eine deutliche Verschiedenheit des Damastes, wodurch die sägeförmige Zeichnung Fig. 5 erklärt wird.

Alle diese Thatsachen beweisen das Vorhandensein einer wiederholten Zwillingsbildung nach dem Gesetze: Zwillingsund Verwachsungsebene die Basis, die sich bald in einer feinen horizontalen Schraffirung der Rhomboëderflächen, bald in deutlich erkennbaren einspringenden Winkeln äussert.

Die Fläche 111 ist bei diesen Combinationen jederzeit glatt.

Krystalle dieses Typus behalten ihren Habitus während des Fortwachsens unverändert bei, nur, wie erwähnt, geht die Form 1 kleiner Krystalle bei Vergrösserung in die Form 2 über.

Die Formen 1 und 2 des ersten Typus finden sich an rechtsund linksdrehenden Krystallen in gleicher Häufigkeit.

Typus II. (111) = o herrschend.

Die Krystalle dieses Typus bilden sich fast jederzeit auf einer Fläche 111 liegend; unter den ungemein zahlreichen Individuen fanden sich nur 2 Comb. 13 und 14, die auf einer Fläche 100 lagen.

Beobachtete Combinationen:

1. (111),
$$\pi$$
 (100), π' (22 $\overline{1}$) Fig. 13, 14, Taf. II R und L .

2. (111),
$$\pi$$
 (411), π (100), π (55 $\bar{1}$), π (22 $\bar{1}$) R

3. (111),
$$\pi$$
 (411), π (711), π (100), π (110), π (22 $\bar{1}$) L

4.
$$(111), \pi(411), \pi(100), \pi(110), \pi(55\overline{1}), \pi(22\overline{1})$$
 Fig. 15, Taf. II R

302 Březina.

5.
$$(111)$$
, $\pi(100)$, $\pi(22\overline{1})$, $(52\overline{1})$ R und L

o r

o r
 r'
 p

6. (111) , $\pi(100)$, $\pi(55\overline{1})$, $\pi(22\overline{1})$, $(52\overline{1})$, $z\pi(41\overline{2})$ R

o r
 r'
 r'
 r'
 p

2 pt

7. (111) , $\pi(100)$, $\pi(5\overline{1}\overline{1})$, $\pi(110)$, $\pi(55\overline{1})$, $\pi(22\overline{1})$, $\pi(11\overline{1})$,

o r
 $2r$
 r'
 $2r'$
 r'
 $2r'$
 r'
 $2r'$
 $2r'$

Die kleinsten Krystalle dieses Typus, bis etwa $1\frac{1}{2}$ Linien Grösse, zeigen ausschliesslich die Combination 1; obere und untere Seite sind noch nahezu im Gleichgewicht. Bei einfachen Krystallen sind alle drei Flächen glatt und glänzend. Zwillinge, nach der Basis verwachsen sind bei dieser Grösse sehr selten; sie sind durch eine horizontale Streifung auf den Flächen π (100) und π (22 $\overline{1}$) gekennzeichnet. Diese Form findet sich an L und R Krystallen in gleicher Häufigkeit.

Bei fortgesetztem Wachsthum zeigt sich nun die eigenthümliche Erscheinung, dass während am oberen Ende eine oft bedeutende Anzahl von Gestalten auftritt, und dadurch das Grundrhomboëder häufig seine Rolle als Träger der Combination verliert, am anderen Ende dieses jederzeit herrschend bleibt, in den meisten Fällen sogar allein vorhanden ist; dieses Verhalten ist ein so constantes, dass ich unter den mehr als 1000 Krystallen die ich beobachtet habe, nicht eine einzige Ausnahme von dieser Regel gefunden habe.

Dies war auch die Veranlassung, diese Form als Grundrhomboëder zu wählen. Durch dieses ungleiche Wachsthum erscheinen die Krystalle zuweilen hemimorph. Fig. 14, Taf. II.

Am interessantesten sind die Krystalle von $2\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser. Sie zeigen zuweilen die Combinationen 2—4, wobei das Rhomboëder $\pi(711) = \frac{2}{3}r$ an linksdrehenden, $\pi(55\bar{1}) = \frac{2}{3}r'$ an optisch rechtsdrehenden Krystallen sich vorfindet. Unter allen untersuchten Krystallen fanden sich nur 1 links- und 3 rechtsdrehende, die Combinationen 11, 12, 16 und 17, an denen das umgekehrte stattfindet.

Dieses Auftreten von $^2/_3R$ ist von theoretischer und praktischer Wichtigkeit; von theoretischer, da man bisher angenommen hat, rechts- und linksdrehende Krystalle seien krystallographisch nur in enantiomorphen Gestalten verschieden; allerdings lässt sich a priori dieses Verhalten nicht erklären; von praktischer, da man unter Umständen rechte und linke Krystalle ohne das Auftreten tetartoëdrischer Flächen unterscheiden kann; allerdings können dagegen die 4 Ausnahmen geltend gemacht werden; allein es haben die Beobachtungen Descloize aux's, Websky's, v. Rath's und Anderer am Quarz gelehrt, dass auch die Trapezoëder kein untrügliches Kriterium abgeben; wenn man daher

304 Březina.

solche Kennzeichen ausschliessen wollte, müsste man sich auf das Auftreten der Trigonoëder ²/₂P2 und 2P2 beschränken.

Die Flächen von 1/2r 2/3r r 2r und ihren Gegenrhomboëdern sind bei einfachen Krystallen glatt und eben; die obere Basisfläche o ist jederzeit glatt, die untere zeigt zuweilen feine Streifung nach den Kanten zu r.

Eine weitere Reihe von Combinationen an den Krystallen dieser Grösse sind Nr. 5-10.

Auffallend an denselben ist zunächst das Auftreten der Pyramide $(52\overline{1}) = P2$. Dieselbe stumpft die Combinationskanten von r zu r' gerade ab und wurde an einer grossen Anzahl von vollkommen einfachen Krystallen, aber jederzeit holoëdrisch, meist an allen 12 Kanten, mindestens aber an mehreren anliegenden oder gegenüberliegenden beobachtet: nur an abwechselnden Kanten trat diese Gestalt niemals auf.

Die beiden anderen Gestalten dieser Verticalzone $\frac{2}{3}p^{\frac{1}{2}}$ und $2p_{\pi}^{\ell}$ wurden an allen einfachen Krystallen typisch hemiëdrisch und zwar als trigonale Pyramiden (Trigonoëder) beobachtet; an 5 Krystallen waren alle 6 Flächen jeder der beiden Gestalten in der angegebenen Vertheilung zu messen; 10 andere Krystalle zeigten sie zwar nicht vollflächig, allein die vorhandenen Flächen entsprachen durchgehends der angegebenen Tetartoëdrie.

Diese Trigonoëder sind, dem Zeichen nach, dieselben, die auch am Quarz (siehe unten) beobachtet wurden. Während jedoch an letzterer Substanz rechtsdrehende Krystalle die Trigonoëder in dem Sextanten rechts vom positiven Grundrhomboëder, linksdrehende links tragen, ist am unterschwefelsauren Blei das umgekehrte der Fall; linke Krystalle tragen rechte, rechte linke Trigonoëder.

Um das Gesetz dem am Quarz gleichlautend zu machen, hätte das negative Rhomboëder als Grundform angenommen werden müssen. Allein das constante Vorwiegen von $\pi(100)$ macht diese Wahl zu einer widernatürliehen; und da von Spaltbarkeit an dieser Substanz keine Spur zu entdecken ist, kann die Ausbildung allein entscheiden.

Die trigonalen Prismen zweiter Ordnung wurden beobachtet: $\varkappa\pi$ (110) ipr an drei linksdrehenden, $\varkappa\pi$ (101) ipl an einem rechtsdrehenden Krystall.

Die Rhomboëder $\frac{1}{2}r$ 2r $\frac{1}{2}r'$ 2r', sowie iR fanden sich an linken und rechten Krystallen, letzteres ausserordentlich selten (3mal).

Die Combinationen 11—14 fanden sich je an einem Krystalle desselben Anschusses; diese 4 Krystalle weichen in mehrfacher Beziehung von den bisher betrachteten ab: sie sind durchgehends Zwillinge und zwar theils von *R*-Krystallen allein, theils von *R*-Krystallen mit kleinen linksdrehenden Partien.

Comb. 11 repräsentirt einen durchaus rechtsdrehenden Krystall mit sehr schwach angedeuteter Zwillingsstreifung; er ist im Ganzen sehr regelmässig ausgebildet; r waltet oben und unten vor; die trigonale Zone links von (100) zeigt $\sqrt[2]{3}pl$, P, $\sqrt{2}pl$, ipl; das Rhomboëder $\sqrt[2]{3}r$ tritt als positives auf.

Comb. 12 zeigt einen aus 2 rechtsdrehenden Individuen in



Zwillingsstellung bestehenden Krystall, Fig. 6. In der Mitte beider ist eine kleine linksdrehende Partie, die sich bei der Combination mit einer Quarz-Doppelplatte im Polarisationsapparat deutlich durch ihre Färbung unterscheidet; die beiden rechten Krystalle zeigen in ganz gleicher Ausbildung dieselben Flächen; die Trigonoëder

 $^2/_3p$ p und 2p links von dem an beiden Enden vorwaltenden Grundrhomboëder; auch hier ist $^2/_3r$ positiv. Die Grenze zwischen den links- und rechtsdrehenden Partien ist eine ganz unregelmässige.

Comb. 13. Ein vorherrschend rechtsdrehender Krystall $\pi(100)$ oben und unten vorherrschend. Das Trigonoëder 2pl links von 100. Das Rhomboëder 2/3r' tritt wie gewöhnlich auf, als negatives; die Grenze zwischen L und R ist unregelmässig.

Comb. 14 zeigt stark ausgeprägte iterirte Zwillingsbildung nach 111 (Umdrehungszwillinge). Dies ist einer der seltenen Fälle, wo die Trigonoëder von der Zwillingsverwachsung alterirt werden; $^2/_3p$ und p wurden an dreinebeneinanderliegenden Kanten gemessen, an einer derselben ausserdem 2p; in der Regel treten die Trigonoëder auch an Zwillingen nur an den abwechselnden Kanten auf.

Comb. 15. Zwilling linksdrehend. $\pi(100)$ unten herrschend oben untergeordnet gegen (22 $\bar{1}$). Auch hier treten in Folge der übrigens sehr stark ausgeprägten Zwillingsbildung die Trigo-

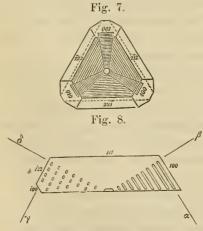
noëder an 3 nebeneinanderliegenden Kanten auf. An einer derselben zeigt sich das neue Trigonoëder $(13\cdot8\cdot3) = {}^5/_{12}P2$ (über dessen Zeichen siehe unten bei Messungen); in die Projection konnte es nicht eingetragen werden, da wegen der Zwillingsbildung seine Stellung nicht vollkommen zweifellos ist.

Dieser Krystall ist der einzige dieser Grösse, der die eigenthümlichen Keile nach (100) (010) (001) und (221) (122) (212) zeigt. Dieselben werden durch die Zwillingsbildung nicht sichtlich gestört; sie werden weiter unten eingehender besprochen werden.

Comb. 16. Linksdrehender Krystall mit Zwillingslamellen er ist der einzige linksdrehende Krystall, der $^2/_3r$ negativ zeigt; das positive $^2/_3r$ spiegelt als ausserordentlich feine Lichtlinie in der Nähe von Zwillingsgrenzen ein.

Comb. 17. Ein sehr flächenreicher rechtsdrehender Krystall, $^2/_3r$ positiv zeigend; das Rhomboëder $^1/_3r$ ist stark ausgebildet und glattflächig.

Ein eigenthümliches Interesse bieten die über halbzollgrossen Krystalle des II. Typus, die Comb. 3, 4 und 5 zeigend. Obwohl sie fast jederzeit von Zwillingslamellen nach (111) durchsetzt sind, ist das Auftreten der ausgedehnten Flächen von $^{2}/_{3}R$ immer vollkommen regelmässig, positiv an linken, negativ an rechten Krystallen, die untere Seite zeigt nur die Flächen des Grundrhomboëders, während oben bald dieses, bald r' vorherrscht.



Im Innern zeigen diese Krystalle eine eigenthümliche Structurerscheinung, Fig. 7. Projection auf die Basis, Fig. 8. Durchschnitt senkrecht zu (111) und (100). Von oben gesehen, gehen von einem kleinen Kern in der Mitte des Krystalls 3 scharfe und 3 stumpfe Keile aus; erstere gegen r, letztere gegen r'; Verticaldurchschnitte zeigen unter dem Mikroskop, dass

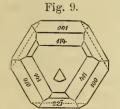
die dieselben constituirenden Schichten aus Hohlräumen be-

stehen; die den spitzen Keilen entsprechenden Höhlungen sind plattenförmig; ihre Breitseite α ist den oberen Flächen des Grundrhomboëders parallel; die Verbindungslinie β ihrer oberen Endpunkte steht auf den Flächen von r, somit auch auf α senkrecht; die Hohlräume der stumpfen Keile bestehen aus feinen Cylindern, deren Axe parallel der Kante von o zu den oberen Flächen des Gegenrhomboëders gerichtet sind; der Durchschnitt Fig. 8 steht also auf diesen Axen senkrecht. Die einzelnen Cylinder sind in Ebenen parallel ($\bar{1}22$) ($2\bar{1}2$) ($22\bar{1}$) angeordnet ... γ hier liegen die oberen Endpunkte in einer zu ($\bar{1}22$)... so mit auch zu γ senkrechten Ebene δ .

An der unteren Basisfläche, auf der die Krystalle bei ihrer Bildung gelegen sind, sieht man entsprechend den auf ihr austretenden Schichtensystemen eine feine Schraffirung, ähnlich Fig. 7.

Diese Erscheinung, die fast alle Krystalle dieser Grösse zeigen, gestattet augenblicklich, r und r' zu unterscheiden; sie zeigt, dass bei solchen Krystallen Schichtenanlagerung parallel den oberen Flächen von r und r' stattfindet, welche es erklärt, dass die grösseren Krystalle, wenn sie auf der Basis liegen, auf der oberen Seite in die Höhe, auf der unteren in die Breite wachsen; woher es aber kommt, dass die oberen Ausgangspunkte der Schichten in Flächen senkrecht zu (100) und (221) liegen, dass ferner die zu (122) parallelen Platten in einzelne Cylinder aufgelöst sind, dafür vermag ich keine Erklärung zu geben.

Ein grosser rechtsdrehender Krystall mit der Comb. 2 (Fig. 9)



dem die erwähnten Keile fehlten, zeigt in der Mitte einen linksdrehenden Keil von 60°, dessen Begrenzung gegen die übrige Masse nach zwei abwechselnden Flächen des Prisma's nämlich $(\bar{1}2\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}2)$ orientirt ist; die Begrenzung der dritten Seite ist unregelmässig.

B. Dihexaëdrische Krystalle.

Typus III. (100)R herrschend. Beobachtete Combinationen.

1.
$$(111) \pi (100) \pi (22\overline{1}) R$$
 und L .

308 Březina.

2.
$$(111) \pi (100) \pi (110) \pi (55\overline{1}) \pi (22\overline{1}) \pi \pi (?) R$$

Comb. 1 wurde als Seltenheit an einigen sehr kleinen Krystallen gefunden.

Comb. 2 zeigte ein rechtsdrehender Krystall. Die Bestimmung von r und r' geschah unter der Annahme, dass $\frac{2}{3}r'$ wie an den meisten R-Krystallen negativ sei; die Fläche x gehört einem Trapezoëder 1. Ordnung an (über ihre Bestimmung siehe unter Messungen) und tritt links von (100) auf; also auch hier derselbe Gegensatz zu Quarz, wie bei den Trigonoëdern; doch habe ich diese Form nicht in die Projection aufgenommen, da es nicht möglich war, ihr Zeichen zu ermitteln.

Typus IV. (111) herrschend. Umdrehungszwilling.

Comb. 1. (111), (533), (522), (411), (711), (100), (5
$$\overline{1}\overline{1}$$
), o ${}^{2}/_{11}R$ ${}^{1}/_{3}R$ ${}^{1}/_{2}R$ ${}^{2}/_{3}R$ R ${}^{2}R$ (13·8·3), (210), (52 $\overline{1}$), (41 $\overline{2}$) R . Fig. 18, Taf. II. ${}^{5}/_{12}P$ ${}^{2}/_{3}P$ P ${}^{2}P$

Ein Vierling, durchaus rechtsdrehend; die 2 in Zwillingsstellung nach 2/11 R befindlichen Individuen sind wieder aus ausserordentlich vielen Lamellen in Zwillingsstellung nach (111) zusammengesetzt; die sämmtlichen Rhomboëder mit Ausnahme von 2/11 R treten positiv und negativ auf, ohne dass sich eine Grenze zwischen den Individuen in Gegenstellung feststellen liesse. Die Trigonoëder wurden nur an jedem Individuum an einer Kante gefunden (a und a) und zwar so, dass sie an dem einen links von (001), am andern rechts von (010) zu liegen kommt. Nun kommt zwar der Fall vor, dass die Trigonoëder in Folge wiederholter Zwillingsbildung rechts und links auftreten, doch ist er sehr selten; schon dieser Umstand spricht dagegen, dass die Individuen I und II sich wirklich in Zwillingsstellung nach 2/11 R befinden; die Flächen (111) und (111) sind ferner nicht genau tautozonal mit den Rhomboëderzonen zu (001) und (001); die Abweichung ist allerdings nicht grösser, als sie an den Flächen einer Zone an einem einzelnen Krystall beobachtet werden kann; für Zwillingsbildung hingegen spricht der Umstand, dass die Fläche 2/11r einmal und zwar entsprechend der Zwillingsfläche als (533) auftritt, ebenfalls mit geringer Abweichung aus der Zone (111), (001); das Zeichen derselben ist

309

nicht in vollkommener Übereinstimmung mit dem gemessenen Werthe 00, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Aus alledem geht hervor, dass hier möglicherweise eine gesetzlose Verwachsung vorliegt, begleitet von einer eigenthümlichen Polyëdrie; eine Erscheinung, die an gewisse, von Scacchi beobachtete Thatsachen erinnert.

Die Abbildung Fig. 18. Taf. II gibt ein schematisches Bild der Stellung beider Individuen; in Wirklichkeit ist das obere Individuum kleiner und lässt daher die Kante *a* des ersten frei; auch die der Zwillingsfläche parallele von ²/₁₁*r* ist vergrössert.

C. Trigonale Krystalle. Zwillinge nach (111).

Typus V. π (100) herrschend.

1.
$$\pi$$
 (100) R und L

2.
$$\pi$$
 (100), π (22 $\overline{1}$), (111) Fig. 19, Taf. II, R und L .

Kleine Krystalle, die sich auf der Fläche (100) liegend gebildet haben und sowohl rechts als links drehend vorkamen, im Ganzen etwa 50 Krystalle. Die Erklärung dieser Formen als Zwillinge dürfte nach den früheren Beobachtungen kaum mehr einer Rechtfertigung bedürfen; doch will ich erwähnen, dass, wenn man solche Krystalle zerbricht, die Zwillingsgrenze parallel 111 häufig als scharfe, gerade Linie zwischen der oberen und unteren Pyramide (im geom. Sinne) beobachtet werden kann; eine Untersuchung der Härte auf den Basisflächen, zunächst grösserer Krystalle, welche mein Freund, Dr. S. Exner, vorgenommen hat, ergab keinerlei Unterschiede; es konnte daher keine weitere Controle der angegebenen Erklärung vorgenommen werden.

Typus VI. (111) herrschend.

1. (111)
$$\pi$$
 (100), π (22 $\bar{1}$) R L

2. (111)
$$\pi$$
 (411), π (711), π (2 $\bar{1}\bar{1}$) Fig. 20, Taf. II.
o $\frac{1}{2}r$ $\frac{2}{3}r$ iR

Die erste Form findet sich neben Krystallen des vorigen Typus. An einem Krystalle wurde feine Schichtenbildung parallel den oberen Rhomboëderflächen beobachtet, welche im Polarisationsmikroskop durch ein disloeirtes schwarzes Kreuz angezeigt ist.

Interessant ist die Combination 2, die ich an dem schon erwähnten von Dr. Groth erhaltenen Krystalle beobachtete; es ist dies der einzige, der das Rhomboëder r nicht zeigt, dagegen herrschend (711) und ($2\bar{1}\bar{1}$).

Typus VII. Oben π (100), unten (111) herrschend.

1. $\pi(100)$, (111), $\pi(22\overline{1})$ Fig 21, Taf. II. Zwilling aus R und L.

Ein Krystall, oben vorwiegend von r, untergordnet o und r', unten von o, untergeordnet r und r' gebildet; die obere Partie ist rechts-, die untere linksdrehend. Der Krystall zeigt im Polarisationsmikroskop die Airy'sehen Spiralen nach links gerichtet, wenn er mit der breiten Basisfläche nach unten liegt; mit einem gleichdieken Linksquarz combinirt sind die Spiralen sehr deutlich, mit einem Rechtsquarz verschwinden sie fast vollkommen, es zeigt sich nahezu ein farbiger Kreis. Daraus geht hervor, dass die rechtsdrehende Partie viel dieker ist, als die linksdrehende und dass letztere die untere Seite des Krystalls bildet, also in Übereinstimmung mit der krystallographischen Beobachtung.

Fassen wir die obigen Daten über die Symmetrie und Ausbildung des unterschwefelsauren Blei zusammen, so finden wir:

- 1. Die Krystallform ist hemihexagonal (rhomboëdrisch) hemiëdrisch.
- 2. Der Einfluss der Schwere auf die Krystallbildung ist bedeutend und bewirkt nebst einer Verschiedenheit der Winkel auch eine solche der Ausbildung der oberen und unteren Seite; an letzterer waltet stets das Grundrhomboëder vor.

Die auf einer Rhomboëderfläche liegenden Krystalle wachsen durch Schichtenanlagerung verwiegend parallel den Flächen des Grundrhomboëders; die auf der Basis liegenden durch

Schichtenbildung nach den oberen Flächen des Grund- und des Gegenrhomboëders.

- 4. Bei grösseren Krystallen treten regelmässige Hohlräume auf; sie bestehen aus Platten, parallel den oberen Flächen von r, und aus Fasern parallel den Kanten or', welche letztere in Ebenen parallel den oberen Flächen von r' angeordnet sind; die ersteren Systeme bilden, von oben gesehen, spitze, gegen r zulaufende Keile; die letzteren ebenso stumpfe gegen r'; die oberen Begrenzungslinien dieser Keile stehen senkrecht auf den Flächen r, resp. r'; diese Erscheinung wird durch wiederholte Zwillingsbildung nach (111) nicht wesentlich alterirt.
- 5. Unter den beobachteten Rhomboëdern tritt eines, $^2/_3R$ an optisch linksdrehenden Krystallen positiv, an rechts drehenden negativ auf. Unter etwa 500 Krystallen, die dieses Rhomboëder tragen, finden sich nur drei rechts-, ein linksdrehender, die das entgegengesetzte Verhalten zeigen.
- 6. Von den mit Sieherheit beobachteten trigonalen Pyramiden ist $P2 = (52\bar{1})$ jederzeit holoëdrisch, also 12flächig; die Pyramiden $^2/_3P2 = (210)$ und $2P2 = (41\bar{2})$ jederzeit hemiëdrisch, 6flächig, und zwar links von $R = \pi (100)$ an rechtsdrehenden, rechts an linksdrehenden Krystallen; dasselbe gilt von dem hemiëdrischen trigonalen Prisma $\infty P2 = (10\bar{1})$.
- 7. Eine sehr häufige Erscheinung ist Zwillingsbildung nach (111) und zwar Umdrehungszwillinge aus gleichdrehenden Krystallen, selten aus R und L. Von einer wiederholten Einlagerung verwendeter Lamellen wird der Habitus der Rhomboëder, besonders von $^2/_3R$ nicht wesentlich alterirt; ebenso in der Regel die Trigonoëder, die nur in höchst seltenen Fällen bei sehr zusammengesetzten Krystallen mit grösser ausgebildeten verwendeten Individuen an benachbarten Kanten auftreten.
- 8. Bei Durchdringungszwillingen von R und L drehenden Krystallen wurde 'nur einmal eine regelmässige Abgrenzung parallel zwei abwechselnden Flächen von $(2\bar{1}\bar{1})=iR$ wahrgenommen.

Zu den Messungen übergehend, bemerke ich, dass die Winkelwerthe am unterschwefelsauren Blei ausserordentlich schwankend

sind, und zwar in doppelter Hinsicht; am Individuum und unter verschiedenen Individuen. Die Winkelschwankungen desselben Krystalls rühren her vom Einflusse äusserer Kräfte während der Krystallbildung, also zunächst von der Schwere. Er äussert sich durch Abweichung vom Gesetz der Rationalität der Indices, resp. der Tangentenverhältnisse der Winkel einer Zone; diese Abweichungen sind an der betrachteten Substanz ganz besonders stark und bestätigen den schon früher hervorgehobenen bedeutenden Einfluss der Schwere.

Eine andere Abweichung, die der Elemente verschiedener Individuen, ist auf gewisse, bei der Entstehung des Krystalles gleichmässig nach allen Richtungen wirkende Einflüsse zurückzuführen, wie Temperatur, Concentration der Lösung, Verunreinigungen.

Nachdem nun die Elemente gewisse moleculare Constanten repräsentiren sollen, wäre der logisch richtigste Gang bei der Berechnung folgender:

Aus den Beobachtungen an einem Krystalle sind die Elemente desselben nach der Methode der kleinsten Quadrate zu rechnen. Die Anzahl der Beobachtungen wäre dabei nicht in das Gewicht desselben Winkels aufzunehmen, da diese im umgekehrten Verhältnisse zur Güte der betreffenden Fläche stehen sollten, d. h. man soll bei schlechten Flächen so viele Repetitionen anwenden, dass der Einstellungsfehler ungefähr dem einer guten Fläche gleich wird. Eine gewisse Übung gestattet bald, dieses Verhältniss ziemlich genau einzuhalten. Als Gewicht eines Winkelwerthes käme daher nur der Differentialquotient nach der zu ermittelnden Unbekannten zu setzen. Dadurch erhielte man eben so viele Werthe der Elemente (und zugehörige Gewichte), als Individuen beobachtet sind; die letzteren Gewichte repräsentiren dann die Genauigkeit, mit der das Individuum das Gesetz der Rationalität der Indices befolgt. Diese individuellen Werthe wären nun vermittelst ihrer Gewichte zu einem wahrscheinlichsten Werthe zu verbinden, der dann eine wirkliche Molecularconstante der Substanz repräsentiren würde.

Die Messungen wurden grösstentheils mit einem in meinem Besitze befindlichen, von Starke und Kammerer gebauten Goniometer (Ablesung 10') mit einem oder zweien Fernrohren vorgenommen. Im ersten Falle wurde als Lichtquelle eine entfernte Petroleumlampe verwendet, die durch ein Kartenblatt mit einem rautenförmigen Ausschnitt zum Theil abgeblendet war. Einen kleinen Theil der Messungen machte ich mit einem, Herrn Prof. v. Lang gehörigen englischen Goniometer (Ablesung 0'5) mit zwei Fernrohren.

Die Genauigkeit der Messungen ist eine sehr verschiedene. Die meisten geschahen ohne Repetition, nur zur Bestimmung der Fläche. Bei sehr kleinen, schwach glänzenden Flächen, wie z. B. denen der trigonalen Pyramiden, konnte nur auf den Flächenschimmer bei vorgesteckter Aufsatzloupe eingestellt werden. Derartige Beobachtungen fallen fast immer zu gross aus 1; solche Winkel wurden meist bei dreimaliger Repetition gemessen. Eine Reihe von Repetitionsmessungen endlich, an gut ausgebildeten Flächen, wurde zum Behufe der Ermittlung genauer Elemente angestellt.

Die Messungen erstrecken sich, einige Controlbestimmungen der trigonalen Pyramiden sowie die auf die Fläche v bezüglichen Daten ausgenommen, nur auf Winkel von der Basis zu einem Rhomboëder oder einer trigonalen Pyramide.

Da es nicht meine Absicht war, an dieser Stelle die Molecularconstante des unterschwefelsauren Blei mit der Genauigkeit abzuleiten, der die obenerwähnte Methode fähig ist, zu welchem Behufe schon bei der Darstellung der Krystalle gewisse Rücksichten nothwendig sind, die dem Ziele dieser Arbeit geradezu Eintrag gethan hätten, habe ich zunächst alle Beobachtungen eines Winkels ohne Unterschied des Individuums zu einem arithmetischen Mittel y_m , Zahl der Beobachtungen n_m , verbunden. Aus diesem Werthe wurde z_m , der Winkel (111):(100) oder oR:Rberechnet.

Sei nun die Abhängigkeit von y_m und z durch die Gleichung

$$y_m = \varphi_m(z)$$

¹ Dieselbe Beobachtung hat in neuerer Zeit Herr Dr. A. Schrauf gemacht, gelegentlich einer Beobachtungsreihe am Caledonit. Wiener Akad. Sitzb.

gegeben, so ergibt sich das Gewicht p_m des aus obiger Gleichung berechneten z_m als

$$p_{m} = \sqrt{n_{m}} \cdot \left(\frac{d\varphi_{m}(z)}{dz}\right)^{2},$$

das Quadrat des Differentialquotienten der Function φ_m nach z multiplicirt mit der Wurzel aus der Anzahl der Beobachtungen. Haben wir nun verschiedene Winkel

 $y_1 \ y_2 \dots$ mit den so ermittelten Gewichten $p_1 \ p_2 \dots$ und den aus y berechneten Werthen von z, $z_1 \ z_2 \dots$ so wird der wahrscheinlichste Werth von z

$$z = \frac{p_1 z_1 + p_2 z_2 + \dots}{p_1 + p_2 + \dots} = \frac{\sum_{m} p_m z_m}{\sum_{m} p_m}$$

unter der Voraussetzung, dass alle Beobachtungen gleiche Güte besitzen.

Diese Voraussetzung ist nicht strenge richtig; so schwanken z. B. die beiden Winkel o:2r und o:2p unverhältnissmässig stark; allein wenn man Repetitions- und Einzelnbeobachtungen verbinden will, ist die Zuziehung des Fehlerquadrats nicht wohl ausführbar; ich habe vorderhand zur Bestimmung der Abweichung in Folge der Schwankungen gewisser Winkelwerthe mehrere Berechnungen, mit Ausschluss gewisser Winkel, angestellt.

Das Gewicht des obigen Werthes z ist

$$p = \frac{r}{2} \frac{p_1 + p_2 + \dots}{p_1(z_1 - z)^2 + p_2(z_2 - z)^2 + \dots} = \frac{r}{2} \frac{\sum_{m} p_m}{\sum_{m} p_m(z_m - z)^2},$$

worin r die Anzahl der Werthe y_m , resp. z_m , z_m-z die Differenz zwischen dem aus y_m berechneten und dem wahrscheinlichsten Werthe von z.

Der wahrscheinliche Fehler wird

$$f = \frac{0.4769363}{\sqrt{p}}$$
.

Nun haben wir für den Winkel der Basis zu einer Rhomboëderfläche mR

tg
$$y_m = m$$
 tg z also die Function φ_m
 $\varphi_m = \operatorname{arctg}(m \text{ tg } z)$, daher

$$\frac{dy_m}{dz} = \frac{d\varphi_m z}{dz} = m \frac{\cos^2 y_m}{\cos^2 z_m}.$$

Ebenso erhalten wir für den Winkel der Basis zur Pyramide mP2

tg
$$y_m = m \cos 30^\circ$$
 tg z , also die Function φ_m ,
 $\varphi_m z = \arctan(m \cos 30^\circ \text{ tg } z)$, woraus
$$\frac{dy_m}{dz} = \frac{d\varphi_m z}{dz} = m \cos 30^\circ \frac{\cos^2 y_m}{\cos^2 z_m}.$$

Ich habe nun in der nachfolgenden Tabelle zunächst die Mittel aus allen Beobachtungen zusammengestellt; nmalige Repetitionswerthe sind als nmal gefundene Einzelnwerthe angenommen, da die theoretisch genaue Methode, jeden Werth mit der Wurzel aus der Anzahl Beobachtungen zu multipliciren, bei einer Zusammenstellung von Repetitions- und Einzelnwerthen die letzteren, die unverhältnissmässig unsicherer sind, gegenüber den ersteren zu sehr begünstigen würde. In Columne 1 ist das Zeichen der Fläche, deren Winkel zu o gemessen ist, in 2 dieser Winkel y_m , in 3 der daraus berechnete Werth z_m , in 4 die Anzahl Beobachtungen, in 5 das Gewicht p_m , in 6 die Grenzwerthe.

F	y_m	z _m .	n_m	p_m	Grenzwerthe
1/ ₃ r 1/ ₂ r 2/ ₃ r r 2r	30°26'45 41 16·99 49 41·00 60 17·34 74 15·50	60°26'22 20·38 30·17 17·34 35·29	11 56 24 89 20	3·458 9·949 6·492 9·434 1·666	30° 0 — 30°54 39 3 — 42 33 48 31 — 51 12 58 49 — 61 30 72 24 — 76 19
$\begin{pmatrix} 1_{12}p \\ p \\ p \\ 2p \end{pmatrix}$	32 21·00 45 25·13 56 40·16 72 19·95	$ \begin{array}{r} 23 \cdot 20 \\ 21 \cdot 69 \\ 20 \cdot 22 \\ 61 6 \cdot 91 \end{array} $	7 31 82 63	1 · 936 4 · 956 6 · 792 2 · 424	31 56 — 32 41 43 56 - 46 10 53 0 — 58 0 70 12 — 76 15

Sitzb. d. mathem.-naturw. Cl. LXIV. Bd. I. Abth.

Aus diesen Daten ergeben sich folgende Werthe von z, dem Gewichte und dem wahrscheinlichen Fehler

I
$$z = 60^{\circ}25!73$$
 $p = 0.020$ $f = 3!37$.

Mit Ausschluss des am meisten abweichenden Werthes für 2p

II
$$z = 60^{\circ}22!41$$
 $p = 0.175$ $f = 1!14$.

Mit Ausschluss von 2p und 2r

III
$$z = 60^{\circ}21!91$$
 $p = 0.426$ $f = 0!73$.

Ebenso habe ich die Repetitionsbeobachtungen für sich zusammengestellt mit Ausschluss der Einzelnwerthe und der dreifachen Repetitionen, die bei sehr schlechten Flächen zur Constatirung des Zeichens dienten. Die Colonnen sind dieselben wie in der obigen Tabelle.

F	y_m	z_m	n_m	p_m	Grenzwerthe
1/37· 1/27· r	30°27'45 41 23·38 60 11·54	60°27·20 25·91 11·54	9 20 16	5.974	30°20'67—30°33'00 41 9·53—41 34·00 60 8·20—60 13·23
² / ₃ p p 2 p	45 25·20 56 38·07 72 1·38	21·75 18·26 39·58	10 23 30		56 15·83—56 52·00 71 40·30—72 12·00

Daraus ergibt sich

IV
$$z = 60^{\circ}22!87$$
 $p = 0.052$ $f = 2!10$,

mit Ausschluss von 2p

V
$$z = 60^{\circ}20!98$$
 $p = 0.086$ $f = 1!63$,

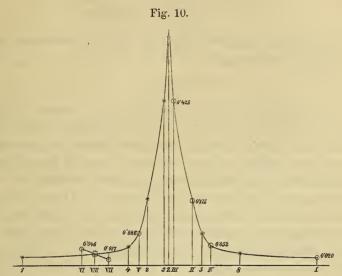
mit Ausschluss von $\frac{1}{3}r$, $\frac{2}{3}p$ und 2p

$$z = 60^{\circ}19!47$$
 $p = 0.046$ $f = 2!23$.

Ferner mit alleiniger Berücksichtigung von 1/2r und r, den einzigen Flächen, welche ohne Aufsteckloupe zu beobachten waren

VII
$$z = 60^{\circ}20!15$$
 $p = 0.017 = 3!65$.

Zur besseren Übersicht habe ich die Werthe von z als Abscissen, die zugehörigen Gewichte als Ordinaten aufgetragen, Fig. 10; die unmittelbar beobachteten Werthe sind durch einfache Kreise bezeichnet, das Mittel aus VI und VII durch einen Doppelkreis.



Dabei zeigt sich nun die merkwürdige Thatsache, dass die Curve der Gewichte, insbesondere in den Werthen mit grösserer Anzahl Beobachtungen einen regelmässigen Verlauf hat, der sich bei der Entfernung von einem nahe 60° 21'91 gelegenen Punkt asymptotisch der Abscissenaxe, also dem Gewichte o nähert, während in der Nähe dieses Punktes die Curve sehr rasch steigt, asymptotisch dem Werthe ∞ sich nähernd.

Falls der regelmässige Verlauf dieser Curve in der That eine Gesetzmässigkeit beurkundet, so muss er wohl, wie auch der Anblick lehrt, zu beiden Seiten der aufsteigenden Asymptote gleich sein. Vollständig entspricht die Curve dieser Bedingung, wenn die beiden naheliegenden Werthe 60° 19!47 und 60° 20!15, die aus der geringsten Zahl von Beobachtungen geschöpft sind, sammt ihren Gewichten gegen einander abgeglichen werden.

Sie geben im Mittel

Dieser, sowie der Werth V gestatten nun, auf constructivem Wege den der aufsteigenden Asymptote entsprechenden Werth Z zu ermitteln; er ergibt sich

IX
$$\begin{array}{c} \text{aus } 60^{\circ}19\,!81 \text{ zu } Z = 60^{\circ}21^{\circ}!73 \\ \text{aus } 60\ 20\cdot98 \text{ zu } Z = 21\cdot82 \\ \hline \text{Mittel } Z = 60^{\circ}21^{\circ}78. \end{array}$$

Das Gewicht dieses Werthes, aus den Fehlerquadraten mit den Werthen I—VII ergibt

$$P = 3.6140.$$

Es mag nun allerdings von vornherein den Anschein haben, als sei es widersinnig, solche aus gleichen Beobachtungen, nur mit Ausschluss gewisser Winkel berechnete Werthe mit einander zu vergleichen. Allein es ist zu bedenken, dass die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate bei dieser Substanz und in der allgemeinen Form nicht strenge zulässig ist. Diese Methode kann ja ihrem Wesen nach nur dazu dienen, reine Beobachtungsfehler auszugleichen, während hier unzweifelhaft auch Abweichungen gesetzmässigen Charakters vorliegen, die in Folge der Einwirkung äusserer, nach gewissen Richtungen wirkender Kräfte (Schwere) für die verschiedenen beobachteten Grössen einen verschiedenen Werth besitzen. Um solche Einflüsse zu eliminiren, müssten die Beobachtungen derart vertheilt werden, dass sich die Abweichungen in entgegengesetzter Richtung nahezu ausgleichen, wozu, wie schon erwähnt, ganz bestimmte Bedingungen erfüllt sein müssen; an dieser Stelle wollte ich nur auf die an sich nicht uninteressante Thatsache dieser Gesetzmässigkeit aufmerksam machen.

Den Berechnungen wurde der Werth III, $z=60^{\circ}21!91=60^{\circ}21'54'6$, der das grösste Gewicht besitzt, zu Grunde gelegt.

Zur Bestimmung der Flächen bemerke ich, dass die Trigonoëderzone entweder durch das gleichzeitige Auftreten und Einspiegeln der an gegenüberliegenden Kanten auftretenden Flächen poder die Orientirung dieser Fläche in der Zone [rpr'] verificirt
wurde; die Richtigkeit der gewählten Zeichen für die neuen
Flächen wird aus der Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten Winkel hervorgehen, nur über die Pyramide $\frac{5}{12}p$, das

Trapezoëder x und das Zwillingsgesetz $\sqrt[2]{r}$ will ich noch einiges speciell erwähnen.

Der Winkel $o: \frac{5}{12}p$ wurde gemessen

also entweder 32°22′(5) oder 32°21′(7), wobei ersteres vorzuziehen; daraus rechnet sich die Ableitungszahl m zu $\frac{1}{2\cdot 4017}$ resp. $\frac{1}{2\cdot 4033}$, während $\frac{5}{12} = \frac{1}{2\cdot 4000}$; die nächst einfachere Annahme wäre $m = \frac{2}{5} = \frac{1}{2\cdot 5}$; dies ergäbe jedoch den Winkel $o: \sqrt[6]{p} = 31°20'17$, während $o: \sqrt[5]{12}p = 32°23'08$: es muss also wohl vorderhand die letztere Annahme beibehalten werden.

In Betreff der Messungen o: o und o: nr am Vierling, Typus IV, Comb. 1, habe ich bereits oben Bedenken geäussert. Die unvollständige Tautozonalität, das Auftreten eines an keinem anderen Krystall gefundenen Rhomboëders als Zwillings- und Krystallfläche, letzteres nur einmal, das Auftreten der Trigonoëder an einem Individuum links, am andern rechts, haben das Vorhandensein einer gesetzlosen Verwachsung nicht unwahrscheinlich dargestellt. Die Messungen bestärken diese Vermuthung; es ergab sich

$$o: o = 36^{\circ}44^{\circ}0 - 5 \text{ Rep.} - \text{daraus } o: mr = 18^{\circ}22^{\circ}0$$

 $o: nr = 17^{\circ}43 \cdot 9 - 10 \text{ Rep.}$

21 Messungen an den Rhomboëdern 1/2r, 2/3r und r ergaben für diesen Krystall einen mittleren Werth $o: r = 60^{\circ}22'$: derselbe steht dem obigen z III so nahe, dass der letztere verwendet werden darf. Je nachdem nun die obigen Werthe einzeln, oder, als demselben Rhomboëder angehörig, als Mittel in Rechnung gezogen werden, hat man folgende Ableitungszahlen und berechnete Winkel:

17°43 !9	$ 1:5\cdot 497$	1:5.5=2 11	17°43 !3
18 3.0	1:5.394	$1:5\cdot 4=5 27$	18 1.8
18 22.0	1:5.294	$1:5\cdot 3=3 16$	18 14 • 4

320

Die Zahlen sind trotz ihrer Höhe mit Ausnahme von $^2/_{11}r$ nicht befriedigend; die Annahme dieses Werthes ergibt jedoch eine Differenz von mehr als einem halben Grad gegen den aus o:o gerechneten; es bedarf also die Annahme dieses Zwillingsgesetzes noch weiterer Bestätigung.

Die Fläche x fand sich an einem Krystall, Typus III, Comb. 2; aus 22 Messungen an 1/2r und r ergab sich $o:r=60^{\circ}22'$; es wurde daher der Berechnung der Werth z III zu Grunde gelegt.

Zur Bestimmung von *w* wurden 4 Winkel gemessen:

$$u = (100): x = 15°55'2 (10 \text{ Rp.}, 2 \text{ Fernr.}); 15°50'9 (10 \text{ R.}, 1 \text{ F.}),$$

Mittel 15°53'0,

$$b = (221): x = 47^{\circ}15!1$$
 (10 R., 2 F.); $47^{\circ}6!9$ (10 R., 1 F.), Mittel $47^{\circ}11!0$,

$$c = (1\bar{2}\bar{2}): x = 47^{\circ}10^{!}8 (10 \text{ R.}, 2 \text{ F.}),$$

$$d = (\overline{1}\overline{1}\overline{1}) : x = 106^{\circ}2^{\circ}6 (10 \text{ R.}, 2 \text{ F.}) \text{ Supplem.} = (111) : x = 73^{\circ}57^{\circ}4.$$

Die Wahl des Grundrhomboëders ist hier nicht vollkommen sicher, da die Unterschiede in der Ausbildung beider Rhomboëder unmerklich sind; ich nahm daher an, dass 2/3r hier, wie bei fast allen übrigen rechtsdrehenden Krystallen negativ ist.

Je nachdem man der Rechnung die Winkel a und b oder b und c zu Grunde legt, erhält man für die 2 übrigen Winkel und die Indices hkl folgende Zahlen:

aus
$$a$$
 und b ; $c = 46°11'4$; $h: k = -8.206$; $l: k = 3.556$; $d = 73°14'3$, aus b und c ; $a = 16°17'0$; $h: k = -8.259$; $l: k = 3.637$;

d = 73°32!0.

Die Differenzen der gerechneten Winkel sowohl, als der Indicesverhältnisse sind zu bedeutend, als dass es gestattet wäre, ein bestimmtes Zeichen für x zu adoptiren; höchstens könnte man in der von Schrauf angedeuteten Weise die Methode der kleinsten Quadrate zur Ermittlung der wahrscheinlichsten Werthe der

¹ Schrauf, physik. Mineralogie I, 228. Wien 1866.

Indices verwenden; bei der geringen Zahl messbarer Winkel (4) würde übrigens auch dieser Weg keine genügende Sicherheit bieten.

In der folgenden Tabelle gebe ich die aus z III berechneten, die Gesammtmittel der gemessenen, sowie die von Groth l. c. als berechnet und gemessen angeführten Winkel

	Gerechnet	Gemessen	Groth ger.	Groth gem.
$egin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	41 18 45·6 49 31 30·0 60 21 54·6	30°26′27'0 41 16 59·4 49 41 0·0 60 17 20·4 74 15 30·0	 41°11 49 24 74 3	
$o: {}^{2}/_{3}p$	32 23 13·2 45 25 30·6 56 41 58·2 71 49 3·0	$\begin{array}{cccc} 45 & 25 & 7 \cdot 8 \\ 56 & 40 & 9 \cdot 6 \end{array}$	- - -	- - - -

Ein Überblick über die Resultate der Messungen und Berechnungen zeigt also:

- 1. Abweichung der am selben Individuum gefundenen Winkelwerthe untereinander, in Folge der nach bestimmter Richtung wirkenden Schwere.
- 2. Abweichung der an verschiedenen Individuen gefundenen Elemente in Folge Einflusses äusserer Umstände bei Entstehung und Beobachtung des Krystalls, Temperatur, Concentration der Lösung, Verunreinigungen.
- 3. Die unter Berücksichtigung verschiedener Winkel erhaltenen wahrscheinlichsten Werthe für den Winkel or und die ihnen zukommenden Gewichte sind von einander nicht unabhängig; werden die Winkel als Abscissen, die Gewichte als Ordinaten aufgetragen, so convergirt die Curve der Gewichte bei Annäherung an einen bestimmten Werth beiderseits gegen ∞ , während sie

bei Entfernung von demselben asymptotisch gegen die Abscissenaxe convergirt. Der Grund dieser Erscheinung liegt wahreheinlich darin, dass durch die Methode der kleinsten Quadrate nur die Beobachtungsfehler eliminirt werden, nicht aber gesetzmässige Abweichungen, welche letztere daher in der erwähnten Curve ihren Ausdruck finden.

Ich gehe nun über zur Besprechung der am Quarz beobachteten Trigonoëder; dieselben sind:

ausser diesen mit Sicherheit beobachteten führt Descloizeaux¹ noch zwei an

allein Γ ist nur mit einer Fläche an einem Zwilling beobachtet; nachdem der Verlauf der Zwillingsgrenze auf dem Prisma e^2 nicht angegeben ist, auch nicht gesagt, ob die zwei verwachsenen Individuen gleichdrehend waren oder nicht, lässt sich die Art des Vorkommens nicht entscheiden; die zweite Gestalt ζ wurde als Trapezoëder gefunden, von dem Descloizeaux sagt, es liesse sich auch als Trigonoëder ansehen. Auch über diese Form sind daher weitere Angaben abzuwarten.

Von den mit Sicherheit bestimmten Trigonoëdern ist am häufigsten die sogenannte Rhombenfläche s; sie tritt jederzeit als trigonale Pyramide, d. i. hemiëdrisch an den abwechselnden Combinationskanten von (100): $(22\overline{1})$ oder +R:-R auf, und zwar derart, dass optisch rechtsdrehende Krystalle s rechts von +R, linksdrehende, links zeigen. Alle Fälle, wo s an allen Kanten, oder an nebeneinanderliegenden gefunden wurde, sind

¹ Descloizeaux Ann. chim. phys. Ser. 3. XLV. 227. Sep. Abd. pag. 98.

bisher mit Sicherheit auf Zwillingsverwachsungen zurückgeführt worden.

Die Fläche m wurde von Websky 1 an Krystallen von Striegau entdeckt. Er sehreibt hierüber folgendes:

"...ergibt die Beobachtung, dass die Hauptfläche m des die Polkanten des Rhomboëders abstumpfenden Complexes: 1. immer auf diejenige Dihexaëderkante aufgesetzt ist, an der sich die Rhombenfläche s befindet; dass 2. diese Fläche m parallel mit der abgestumpften Kante gestreift erscheint, wenn diese Kante dem Gegenrhomboëder, unter dem die Trapezoëderfläche $o^1(a':\frac{1}{3}a':\frac{1}{2}a':c=d^1d^2/_5b^1/_2=542)$ liegt, angehört; dass sie 3. dagegen schräg gegen die abgestumpfte Kante gestreift erscheint, wenn sie die Kante des Hauptrhomboëders R abstumpft, in welchem Falle sieh dann in der Nähe der Spitze eine Anhäufung kleiner Flächen bildet."

"...dié Links-Quarzkrystalle zeigen m rechts geneigt bei sehräger Streifung, linksgeneigt bei einer Streifung parallel der abgestumpften Polkante; umgekehrt die aus Rechtsquarz bestehenden Krystalle."

Ich gebe in Fig. 22, Taf. II eine Copie von Websky's Fig. 2, Taf. IX, einen linksdrehenden Krystall repräsentirend.

Es ist also zu constatiren, dass die trigonale Pyramide m jederzeit als hemiëdrische Form auf jene abwechselnden Kanten (100), (22 $\bar{1}$) aufgesetzt ist, welche auch die trigonale Pyramide s tragen, also links an linken, rechts von (100) an rechten Krystallen.

Die Form $\xi = P2$ wird zuerst angeführt von Hauy² ohne Angabe der Flächenvertheilung; in der Abbildung Fig. 12, pl. 57 finden sich alle 12 Kanten des Dihexaëders gleichmässig abgestumpft.

Der nächste, der diese Gestalt beobachtete, war Descloizeaux³; er sagt hierüber, nachdem er erwähnt, dass die betreffenden Krystalle lose, kleine Amethyste von hellviolblauer Farbe aus den Kupferminen des oberen Sees in den Vereinigten Staaten, ferner aufgewachsene Amethyste als Auskleidung grosser Achatgeoden von Uruguay waren, folgendes:

¹ Websky. Zeitschr. d. d. geol. Ges. XVII. 348. 1865.

² Hauy. Traité de min. 2. éd. II. 240.

³ Descloize aux l. c. pag. 92. Sep. Abdr.

"La face ξ s'étant montrée sur plusieurs arêtes contiguës de la pyramide, on ne saurait douter de l'existence d'une modification tangente aux six arêtes de cette combinaison, et produisant un isocéloèdre homoèdre."

Ein weiteres Vorkommen an Krystallen von St. Jago di Compostella weist er als unsicher zurück, sowohl wegen mangelhafter Flächenbeschaffenheit als auch hauptsächlich wegen wiederholter Zwillingsbildung.

Dagegen findet sich bei Besprechung der Leydolt'schen Ätzfiguren eine Angabe über eigene derartige Versuche Descloizeaux's mit in Flusssäure gelegten Quarzen, welche folgenden Passus enthält:

"ainsi un cristal du Dauphiné et quelques améthystes m'ont offert, sur les arêtes de la pyramide, une troncature creuse, à peu près également inclinée sur les deux faces qui se coupaient suivant cette arête; cette troncature se rapproche par conséquent de la modification ξ ."

Descloizeaux sagt von diesen Flächen: "des faces toujours fort rugueuses, et dont les incidences paraissent assez peu constantes." Trotzdem ist ihr Vorkommen erwähnenswerth, da v. Rath (s. unten) dieselben an den Quarzen von Elba in ähnlicher Ausbildung häufig beobachtet hat.

In sehr merkwürdiger Weise tritt diese Form an den Quarzen von Striegau auf; Websky¹ gibt hierüber Folgendes an:

"Untersucht man die Endkanten des Dihexaëders, also die Combinationskanten R | r' genauer, so unterscheiden sich diejenigen, welche s und m nicht verbinden, von denen, die dies thuen, durch einen Lichtreflex, welcher von einem äusserst schmalen Bündel von Trapezoëderflächen der oberen Abtheilung aus der Zone von g, s herrühren. Die goniometrische Prüfung dieses Reflexes gestattete, von R nach r gemessen, sechs einzelne Reflexe zu unterscheiden.... Der Winkelwerth des zweiten Reflexes ist sehr nahe dem von ξ ."

Und in der Tabelle der Messungen dieser Zone ist $\xi: R$ gem. 156° 29′ (23° 31), ber. 156° 52 (23° 8).

Webskyl. c. pag. 351.

Aus der schon erwähnten Fig. 22, Taf. II sieht man, dass ξ , falls die Fläche an den Striegauer Krystallen nicht einem sehr nahe an ξ gelegenen Trapezoëder angehört, an den Kanten R:-R auftritt, an denen s und m nicht vorkommen.

Eine weitere Notiz über das Vorkommen von ξ , die jedoch über die Symmetrie dieser Form keinen Aufschluss gibt, hat Becker¹ veröffentlicht; nachdem er erwähnt hat, dass diese Fläche an zwei Krystallen von 2 Mm. und 14 Mm. Länge, sowie in Andeutungen an den Krystallen einer Druse, sämmtlich von Baveno, beobachtet wurde, sagt er weiter unten:

"Die beiden letzten Flächen (nämlich s und ξ) wurden dreimal beobachtet, und zwar, wenn man die Kanten $z \mid p$ der Reihe nach mit 1, 2...6 bezeichnet, an 1, 2 und 4, an 5 und 6 fehlen sie, weil die zwischen ihnen liegende Fläche sehr unregelmässig und rauh ist; die Kante 3 ist durch einen anhängenden Quarzkrystall der Beobachtung unzugänglich. Jedenfalls beweist das Vorkommen an 1, 2, 4, dass wir es mit einem der gewöhnlichen Zwillinge (nach dem Gesetze: 2 Individuen haben die Hauptaxe gemein und sind um 60° gegen einander gedreht) zu thun haben, da gemäss der jetzt von den meisten Mineralogen bei dem Quarz acceptirten trapezoëdrischen Tetartoëdrie die Rhombenfläche s nur an den Kanten 1, 3, 5 oder 2, 4, 6 auftreten können."

Dies gilt bezüglich des 2 Mm. langen Krystalls; der 14 Mm. lange zeigte, wie Becker pag. 628 erwähnt, die Abstumpfungsfläche der Kante $z \mid p$ nur einmal.

Diese Annahme widerspricht also nicht der Voraussetzung, dass ξ an den Bavenoer Quarzen holoëdrisch auftritt.

Am häufigsten findet sich ξ an den in letzter Zeit durch Bombicci² und G. v. Rath³ untersuchten Quarzen des Collo di Palombaja auf Elba.

Bombicci gibt nicht ausdrücklich an, wie die Flächen von ξ vertheilt waren; auf den nicht idealisirten Figuren ist ξ durchaus holoëdrisch (Fig. 23, 24, 26, 28, 32, 33, 34, 36, 38, 39).

¹ Becker. Pogg. Ann. CXXXVI. 626, 1869.

² Bombicci. Acc. d. Sc. dell. Ist. d. Bologna. Mem. Ser. II. IX. 1870.

³ v. Rath. Zeitsch. d. d. geol. Ges. XXII. 620, 1870.

Genaueres über dieses Vorkommen berichtete v. Rath l. c. pag. 623.

"An unseren Krystallen tritt ξ zuweilen vollzählig an allen sechs Kanten auf, als äusserst schmale Abstumpfungen."

Auf allen Figuren v. Rath's ist ξ holoëdrisch gezeichnet; die Beobachtung ist um so zuverlässiger, als v. Rath dort, wo Zwillingsbildung auftritt, dieselbe sehr sorgfältig unterschieden hat.

Die letzte hierher gehörige Beobachtung rührt von Zerrenner¹ her; er gibt jedoch über die Vertheilung von ξ gar nichts, von s an, es sei holoëdrisch an allen Krystallen; da die Przibramer Krystalle noch nicht in Bezug auf optische und Ätzungserscheinungen untersucht sind, lässt sich nicht entscheiden, ob die Ursache dieser Abnormität Zwillingsbildung ist.

Fassen wir das über den Quarz gesagte zusammen, so ergibt sich:

Von den 3 Trigonoëdern, deren Symmetrie und Auftreten bekannt sind, erscheinen m und s jederzeit als trigonale Pyramiden, und zwar im Sextanten rechts von (100) + R bei rechtsdrehenden, links bei linksdrehenden Krystallen. Die Fläche ξ erscheint in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle holoëdrisch, als gleichkantige sechsseitige Pyramide; tritt es hemiëdrisch auf, so findet es sich nur an den Kanten, die m und s nicht zeigen, also links von (100) + R bei rechten, rechts bei linken Krystallen.

Das überjodsaure Natron, dessen Krystallform und Circularpolarisation eingehend durch Groth² untersucht sind, zeigt nur eine trigonale Pyramide

 $\sigma = (210) = \frac{2}{3}P2 = 3a : \frac{3}{2}a : 3a : c = b^2,$

deren Flächen, als Abstumpfungen der Rhomboëderendkanten "stets nur nach einer bestimmten Seite geneigt sind" (pag. 143). Bezüglich der Symmetrie und des Auftretens gegenüber dem Sinne der Drehung bemerkt Groth nur über die tetartoëdrischen Flächen überhaupt:

"Es fand sich, dass zwischen beiden Erscheinungen dieselbe Beziehung stattfinde, wie beim Quarz."

¹ Zerrenner. Zeitschr. d. d. geol. Ges. XXII. 921. 1870.

² Groth. Monatsber. d. Berl. Ak. 1869 und Pogg. Ann. CXXXVII. 433, 1869.

Es herrscht nach dem bisher angeführten bezüglich der Symmetrie der Trigonoëder an allen untersuchten eireularpolarisirenden Substanzen vollkommene Übereinstimmung; die Trigonoëder $^2/_3p$ und 2p jederzeit hemiëdrisch und zwar an entgegengesetzt drehenden Krystallen derselben Substanz auf entgegengesetzten Seiten des positiven Grundrhomboëders; die Pyramide p in der überwiegendsten Mehrzahl der Fälle holoëdrisch; in dem einzigen Falle aber, wo sie hemiëdrisch auftritt, an den Kanten, die m und s nicht tragen.

Dass es immer dieselbe Pyramide ist, die den exceptionellen Charakter besitzt, ist darum wichtig, weil sowohl Quarz als unterschwefelsaures Blei ein so ausgezeichnetes Grund- und Gegenrhomboëder besitzen, dass die Wahl der Grundform kaum eine willkürliche genannt werden darf.

Es ist bisher eine einzige Thatsache bekannt, welche eine Analogie mit diesem Trigonoëdergesetz und dem nicht so ausschliessenden, aber doch immer sehr ausgeprägten Auftreten des Rhomboëders $2/_{\rm s}R$ darbietet; ich meine das vollkommen gesetzmässige Alterniren der meroëdrischen Pyramiden mit geraden und ungeraden Ableitungszahlen (Tangentenverhältnissen) an den drei Typen des Humit, das vom Rath¹ in seiner letzten, wahrhaft elassischen Arbeit kennen gelehrt hat; ist nämlich mPn das Zeichen einer Pyramide oder eines Prisma's, so treten nur jene Flächen auf, deren m bei gleichen n in gewissen Verhältnissen zu einander stehen; diese Verhältnisse sind für die Flächen

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{m}P & \text{Typus I} & m = p \\ & , & , & \text{II, III } m = \pm \left(2p+1\right) \\ \frac{2}{m}\bar{P}2 & , & \text{I} & m = p \\ & , & , & \text{II, III } m = +\left(4p+1\right) \text{ u. } m = -\left(4p+3\right) \\ \frac{3}{m}\check{P}\frac{3}{2} & , & \text{I} & ? \\ & , & , & \text{II, III } m = -\left(4p+1\right) \text{ u. } m = +\left(4p+3\right) \\ \frac{1}{m}\check{P}\infty & , & \text{I} & m = p \\ & , & , & \text{II, III } m = \pm \left(2p+1\right) \end{array}$$

^t vom Rath. Pogg. Ann. Erg. V. 401, 1871.

328 Březina. Die Krystallform des unterschwefels. Blei etc.

$$\frac{1}{2m}\bar{P}\infty , \quad I \quad m = (2p+1)$$

$$, \quad , \quad II, III m = p$$

wobei p jede ganze Zahl, von 0 angefangen, vorstellt; das Zeichen jeder Fläche ist auf die Axenverhältnisse des eigenen Typus bezogen, deren aufrechte Axen sich bei gleichen horizontalen in den drei Typen verhalten, wie

$$III:I:II = 9:7:5;$$

die Verhältnisszahlen für III und II, die denselben Flächengesetzen folgen, entsprechen der Formel (4p+1); die Zahl für I der Formel (4p+3).

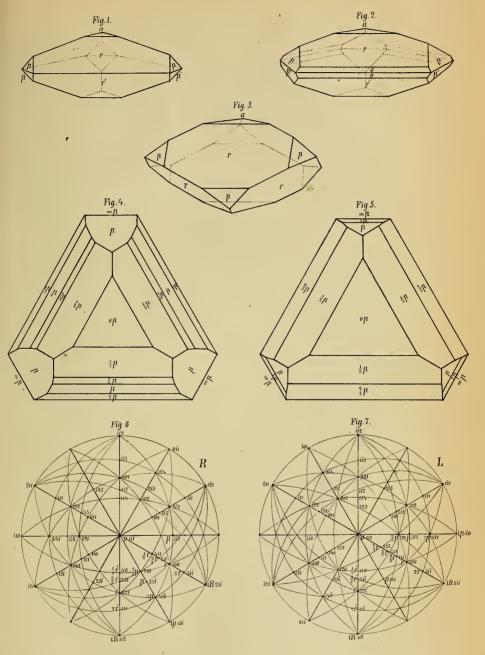
Nach alledem ist das erste Grundgesetz der Krystallographie, das der unendlichen Näherung an die Rationalität der Indices wohl eine nothwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Möglichkeit einer Fläche; es tritt hinzu eine Gleichung für die Ableitungszahlen tautozonaler Flächen, worin insbesondere die geraden von den ungeraden Zahlen unterschieden sind; für die eireularpolarisirenden Substanzen kann es innerhalb der bisherigen Beobachtungen in der folgenden Weise ausgesprochen werden.

Die trigonalen Pyramiden $\frac{2}{m}P2$ sind, wenn p jede ganze Zahl bedeutet, holoëdrisch für m=2p, hemiëdrisch für m=(2p+1) und zwar schliessen sich linke und rechte hemiëdrische Formen gegenseitig aus.

Schliesslich erlaube ich mir, meinen Dank jenen Herren auszusprechen, welche mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, den Herren Prof. v. Lang und Dir. Tschermak, welche mir die Hülfsmittel der ihnen unterstehenden Sammlungen zu Gebote stellten, sowie meinen Freunden Dr. Groth und Dr. S. Exner, welche mir die oben erwähnten Mittheilungen überliessen.

A.Brezina.Unterschwefelsaures Blei.

Tafel I.

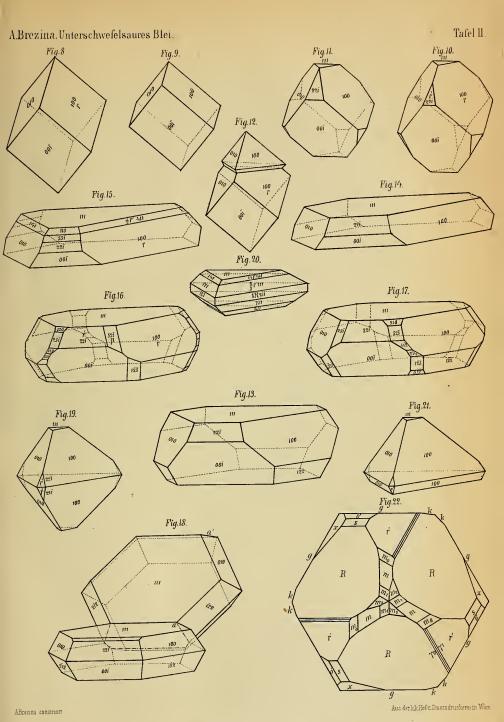


ABrezina construiri

Aus der kk.Hof.u. Staatsdruckerei in Wien.

Sitzungsb.dk.Akad.dW.math.naturw.CLLXIV Bd.I. Abth. 1871.

Digitised by the Harvard University. Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



Sitzungsb. d.k. Akad d.W. math. naturw. CLLXIV. Bd. I. Abth. 1871.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der</u> Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: 64

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

Artikel/Article: Die Krystallform des unterschwefelsauren Blei

PbS2O6 4ag und das Gesetz der Trigonoeder an

circularpolarisirenden Krystallen. 289-328