

Was wissen wir über die Ursachen der optischen Anomalien?

Von

R. Brauns¹⁾

in Marburg.

Die Frage der sogenannten optischen Anomalien hat in dem letzten Jahrzehnt die Mineralogen mehr wie eine andere beschäftigt und hat in den zahlreichen Arbeiten der verschiedenen Forscher eine so abweichende Erklärung gefunden, dass es für den ferner Stehenden einigermassen schwierig sein dürfte, sich ein klares Urtheil über diese Frage zu bilden, zumal da die Ansichten derer, die sich besonders eingehend hiermit beschäftigt haben, nach zehn an neuen Beobachtungen reichen Jahren z. Th. nicht mehr dieselben sein können, wie vor dieser Zeit, so dass der in der Litteratur weniger Bewanderte glaubt, da Widerspruch gegen in früheren Arbeiten ausgesprochene Ansichten zu finden, wo durch fortschreitende Erkenntniss der Wahrheit eine Aenderung hierin bedingt wurde. Derartige scheinbare Widersprüche werden sich in den Arbeiten eines jeden durch eigene oder Anderer Forschungen in der Wissenschaft Fortschreitenden so lange finden, bis die eigentliche und letzte Ursache der streitigen Erscheinung unwiderleglich erkannt und jede andere Deutung ausgeschlossen ist.

Von diesem Endziel sind wir in der uns hier beschäftigenden Frage noch weit entfernt, wir werden aber von dem Augenblick an ihm um ein bedeutendes uns nähern,

1) Vortrag, zum Zweck der Habilitation am 1. März 1887 vor der philosophischen Fakultät der Universität Marburg gehalten; mit einigen Erweiterungen.

wo die betreffenden Forscher die Ueberzeugung werden erlangt haben, dass die sogenannten optischen Anomalien nicht alle in gleicher Weise zu erklären sind, dass vielmehr mehrere Möglichkeiten für ihr Auftreten wenigstens denkbar sind, und dass diejenige Erklärung die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat, welche mit unseren, durch das Experiment erworbenen Erfahrungen am meisten übereinstimmt. Und wenn wir auf Punkte stossen, wo uns unsere Erfahrung im Stich lässt, ist es besser, hier Halt zu machen und das vorliegende unbekannte Terrain vorerst zu recognosciren, als mit einem gewagten Sprung über die Grenze zu setzen und sich durch Vermuthungen leiten zu lassen, die uns in die Irre führen und den Rückweg zum sichern Ausgangspunkt nur schwierig wieder finden lassen.

Wir werden daher im Folgenden, nachdem wir den charakteristischen Bau der optisch anomalen Krystalle kurz skizzirt haben, bei Besprechung der hierfür gegebenen Erklärungen versuchen, den sicheren Boden der Thatsachen nicht zu verlassen und die Grenzen nach der terra incognita einzuzeichnen, aber nicht zu überschreiten.

Die Mineralien und überhaupt die chemischen Verbindungen in festem Zustand — diese allein kommen hier in Betracht — zerfallen nach ihrem Verhalten gegen das Licht in zwei grosse Gruppen: in solche, welche einen einfallenden Lichtstrahl nur von seiner Richtung ablenken, in einfachbrechende, und solche, welche ihn in zwei Strahlen zerlegen, in doppeltbrechende. Einfachbrechend sollten theoretisch alle die Körper sein, welche vollkommen strukturlos sind, wie Glas, und die Krystalle, welche durch neun Ebenen symmetrisch theilbar sind, die Krystalle des regulären Systems. Alle andern Krystalle müssen doppeltbrechend sein; aber auch in ihnen giebt es entweder eine oder zwei Richtungen, in denen das Licht nur einfachgebrochen hindurch geht, es sind dies die sogenannten optischen Axen. Optisch einaxig sind die Krystalle des hexagonalen und quadratischen Systems, optisch zweiaxig die andern, und es gilt hier das wichtige Hauptgesetz, dass jede krystallographische Symmetrie-Ebene auch im optischen Sinne eine Symmetrie-Ebene ist, wäh-

rend es im übrigen vollkommen gleichgültig ist, ob ein Individuum von vielen oder nur wenigen Flächen oder ganz regellos begrenzt ist, die Anordnung der äusseren Begrenzungselemente ist ganz ohne Einfluss auf das optische Verhalten eines normalen Krystalls.

Wenn man nun die in der Natur vorkommenden Mineralien auf ihr optisches Verhalten untersucht, so findet man, dass sie sich in ausserordentlich zahlreichen Fällen nicht so verhalten, wie man ihrer äusseren Form nach erwarten sollte. Amorphe Substanzen und reguläre Krystalle finden wir doppeltbrechend, solche von hexagonaler und quadratischer Form optisch zweiachsig und überhaupt die Krystalle in ihrem optischen Verhalten weniger symmetrisch als ihre Form es anzeigt. Mit Ausnahme des triklinen Systems, wo ja gar keine Symmetrie vorhanden ist, sind derartige Abweichungen in allen Systemen zu beobachten, aber in den rhombischen und monoklinen wegen der geringen Symmetrie nur schwierig aufzufinden.

Aus der grossen Mannigfaltigkeit, mit der die optischen Anomalien in die Erscheinung treten, tritt eins fast ausnahmslos deutlich hervor: die Abhängigkeit des optischen Verhaltens von der äusseren Umgrenzung:

es ist ganz unregelmässig bei den amorphen Substanzen, weil diese eine regelmässige Begrenzung nicht besitzen,

es ist regelmässig in mehr oder weniger hohem Grade bei den Krystallen, und zwar in gleicher Weise bei denen von regulärer, wie bei denen von quadratischer oder hexagonaler Form, und da das, was bei jenen gilt, mutatis mutandis auch für diese Anwendung findet, so können wir uns der Einfachheit wegen hauptsächlich auf die regulären Krystalle beziehen.

Die nach den in der Mineralogie üblichen Methoden an geeignet hergestellten Präparaten vorgenommene optische Untersuchung doppeltbrechender Krystalle von regulärer Form führt zu dem wichtigen Ergebniss: dass ein solcher Krystall niemals und in keinem Falle ein Individuum ist, sondern im allgemeinen aus ebensoviel Individuen (immer im optischen Sinne) zusammengesetzt ist, als äussere Be-

grenzungsflächen vorhanden sind, die Anzahl dieser, die bei normalen Krystallen gar nicht in Betracht kommt, ist hier von Bedeutung; jede äussere Fläche ist in der Regel die Basis eines pyramidalen Individuums, dessen Spitze nach der Mitte des Krystalls zu gerichtet ist. Dieser enge Zusammenhang zwischen der äusseren Form und der optischen Struktur ist von allen Beobachtern erkannt worden und tritt immer mehr oder weniger deutlich zu Tage.

Ein ausgezeichnetes Beispiel hierfür bietet der Granat, welcher regulär krystallisiert und häufig in den einfachen Formen des Oktaëders, Granataëders, Ikositetraëders und Achtundvierzigflächners vorkommt. Viele Krystalle sind einfachbrechend, andere doppelbrechend und diese lassen nach den ausführlichen Untersuchungen von Klein (1)¹ den Zusammenhang der optischen Struktur mit der äusseren Form auf das schönste hervortreten: ein Oktaëder des Granats von Elba besteht hiernach aus 8 Individuen, ein Rhombendodekaëder von Auerbach aus 12, ein Ikositetraëder vom Wilui aus 24 und der Achtundvierzigflächner des sogen. Topazoliths aus 48 Individuen. Jedes Individuum ist in der Regel optisch zweiaxig, seltener kommen (unter den oktaëdrischen) auch einaxige vor, und die erste Mittellinie bzw. die optische Axe ist normal je zu der äusseren Fläche, der Basis des Individuums, nur bei dem Achtundvierzigflächner ist sie schief hiergegen.

Treten die Krystalle nicht in einfachen Formen auf, sondern in Combinationen, so ist ihr Bau ein analoger, aber complicirterer. Aehnliche Complicationen werden durch die sogenannten Verzerrungen hervorgerufen (2).

Sind die Flächen z. B. eines Rhombendodekaëders des Granats nicht einheitlich, sondern mit vicinalen Flächen versehen, d. h. solchen Flächen, welche von der normalen Lage der Rhombendodekaëderflächen um ein geringes abweichen und als flache, vierseitige Pyramiden auf ihnen auftreten, so giebt sich dies in der optischen Struktur in

1) Die Zahlen beziehen sich auf die Nummern des angefügten Litteraturverzeichnisses, welches ebenso wenig erschöpfend wie die Aufzählung der anomalen Krystalle vollständig ist.

der Weise zu erkennen, dass das Rhombendodekaëder nicht mehr in der normalen Weise aus 12, sondern aus 4mal 12 Individuen zusammengesetzt ist. Alaun verhält sich ähnlich (3).

In besonders auffallender Weise tritt der Einfluss der äusseren Begrenzung auf die optische Struktur an solchen Krystallen in's Auge, welche während ihres Wachsthums Aenderungen in der äusseren Begrenzung erfahren haben. War z. B. ein Krystall ursprünglich von den zwölf Flächen eines Granatoëders begrenzt und verlor dann, etwa durch einen Wechsel in der Zusammensetzung der Lösung das Vermögen, in dieser Richtung weiter zu wachsen und wuchs als Ikositetraëder weiter, so nahm auch mit der Anzahl der äusseren Flächen die Anzahl der Individuen (im optischen Sinn) zu, und während der Kern aus 12 Individuen bestand, besteht die Rinde aus 24. Auch kommt es vor, dass der Kern, die Hülle oder eine zwischenliegende Schicht einfachbrechend oder von anderem optischen Charakter ist wie die übrigen doppeltbrechenden Schichten (1, 2, 3).

Mögen nun solche Krystalle aus noch so viel Individuen im optischen Sinne aufgebaut sein, in ihren übrigen physikalischen Eigenschaften verhalten sie sich wie ein Individuum: die Blätterdurchgänge gehen in gleicher Vollkommenheit durch den ganzen Krystall hindurch, ohne etwa an den optisch differenten Theilen auszusetzen (Apo-phyllit), und die Aetzfiguren haben auf allen Stellen die gleiche Richtung und die gleiche Form und sie gehen über die Grenze der optisch differenten Felder hinweg, als ob diese gar nicht vorhanden wären.

Die bisher beschriebenen Erscheinungen sind besonders schön zu beobachten am Granat, Alaun, Analcim, Bleinitrat und Baryumnitrat; von allen kommen aber neben doppeltbrechenden auch einfachbrechende, vollkommen normale Krystalle vor.

Neben solchen Krystallen von noch verhältnissmässig einfachem Bau giebt es andere, die ihrer Form nach ebenfalls regulär, optisch aber complicirter gebaut sind, wie der Boracit (1 a), Perowskit (6 a) und Leucit (15). Auch sie

lassen zwar den Zusammenhang zwischen der Form und der optischen Struktur noch deutlich hervortreten, sind aber ausserdem noch von Lamellensystemen nach verschiedenen Richtungen hin durchsetzt, die den Bau sehr wesentlich compliciren. Diese Streifen sind besonders in der Richtung der Rhombendodekaëderflächen eingelagert und treten im parallelen polarisirten Licht in ähnlicher Weise in Erscheinung, wie die Zwillingstreifen der triklinen Feldspathe.

Ebenso wie die optischen Verhältnisse dieser drei Mineralien weniger einfach sind, wie die der früher erwähnten, sind auch die Aetzfiguren weniger symmetrisch und schwer zu erkennen, so dass über deren Deutung bis jetzt keine Uebereinstimmung herrscht.

Analog den bisher betrachteten doppeltbrechenden Krystallen von regulärer Form verhalten sich die optisch zweiaxigen von hexagonaler oder quadratischer Form. Die sie aufbauenden Einzelindividuen sind immer optisch zweiaxig, und die Ebene der optischen Axen ist entweder parallel, normal oder auch schief zu den Begrenzungselementen, während die Richtung der optischen Axe zur Richtung der ersten Mittellinie geworden ist. Die Grösse des optischen Axenwinkels — und dies ist charakteristisch — ist wechselnd nicht nur bei verschiedenen Krystallen derselben Substanz, sondern auch in einem Einzelindividuum eines Krystalls, in der Weise, dass er in der Mitte des Krystalls etwa Null ist und von hier aus nach dem Rande hin stetig zunimmt. Durch diese wechselnde Grösse des Axenwinkels unterscheiden sich diese anomalen Krystalle wesentlich von gewissen Zwillingen des rhombischen Systems, denen sie sonst wohl ähnlich sind, bei denen aber die Grösse des optischen Axenwinkels durch den ganzen Krystall hindurch dieselbe ist.

Im rhombischen System sind optische Anomalien bisher nur vereinzelt constatirt; sie sind daran zu erkennen, dass die Auslöschungsrichtungen von den normalen abweichen, oder dass das im convergenten polarisirten Licht auftretende Interferenzbild unsymmetrisch ist, z. B. ge-

kreuzte Dispersion zeigt, wie dies am Prehnit bisweilen zu beobachten ist.

In dem monoklinen System sind etwaige Abweichungen von dem theoretisch geforderten optischen Verhalten nur schwierig aufzufinden, im triklinen System überhaupt nicht möglich.

Optische Anomalien — Incongruenzen der morphologischen und optischen Eigenschaften — sind also unter den Mineralien ausserordentlich häufig, und würde man alle Mineralien zusammen stellen, welche in irgend einer Weise optisch anomal sind, so würde man wohl keins der höher symmetrischen in dieser Reihe vermissen. Es fragt sich nun, wie soll man diese ungewöhnlichen Erscheinungen erklären?

In der Erklärung der bei den *a m o r p h e n* Substanzen auftretenden Doppelbrechung sind wohl Alle einig, indem allgemein innere Spannung als Ursache angenommen wird. Wenn einfachbrechende Gelatinegallerte eintrocknet, so verliert sie Wasser und das Volumen wird kleiner und zwar, so lange die kleinsten Theilchen noch genügend Beweglichkeit besitzen, ohne irgend eine weitere Störung. Wenn aber die Masse fester wird, kann sie sich nicht mehr in der Weise contrahiren, wie der Wasserverlust es verlangt, das Volumen ist ein grösseres als es der Masse entspricht, die Masse ist wie auseinander gezogen, sie ist gespannt und in Folge dessen doppeltbrechend geworden.

Dass wirklich durch Spannung oder Druck, was ja für den Erfolg wesentlich dasselbe ist, Doppelbrechung entstehen kann, hiervon kann man sich auf die einfachste Weise überzeugen, indem man unter dem Polarisationsinstrument ein Stück Gelatinegallerte mit den Fingern gelinde drückt: es wird sofort in der schönsten Weise doppeltbrechend und nach Aufhören des Druckes wieder einfachbrechend.

Glas schnell gekühlt wird ebenfalls doppeltbrechend; dass es sich in einem Spannungszustand befindet, beweist die grosse Sprödigkeit des schnell gekühlten Glases z. B. in den bekannten Bologneser Tropfen, die bei dem Zerschlagen in das feinste Pulver zerfallen. In einer Presse

einem Drucke unterworfen, bleibt Glas so lange doppeltbrechend, als der Druck anhält und wird nach Aufhören des Druckes wieder einfachbrechend.

Hyalith, ein häufig vorkommendes Mineral ist amorph, aber doch in der Regel doppeltbrechend; er ist weiter nichts als eingetrocknete Kieselgallerte, daher ganz mit der Gelatinegallerte vergleichbar: seine Doppelbrechung beruht ebenfalls auf innerer Spannung.

Man hat nun geglaubt, auch für die Krystalle die Ursache der optischen Anomalien in innerer Spannung suchen zu dürfen und wurde zu dieser Annahme geführt durch die grosse Analogie in den Erscheinungen beider:

Wenn man auf einen einfachbrechenden Alaunkrystall einen Druck ausübt, so wird er doppeltbrechend wie Glas, und wenn man auf einen doppeltbrechenden Alaunkrystall in geeigneter Weise einen Druck wirken lässt, so wird er einfachbrechend. Ebenso werden optisch einaxige Krystalle durch einen in einer bestimmten Richtung wirkenden Druck zweiaxig (5).

Ein regellos begrenztes Stück Gelatine zeigt in seinem optischen Verhalten wenig Aehnlichkeit mit den Krystallen, wenn man aber der Gelatine dieselbe Form giebt, wie sie diese besitzen, so verhält sie sich nach dem Eintrocknen optisch ebenso wie die regulären anomalen Krystalle, sie zeigt dieselbe Abhängigkeit der optischen Struktur von der äusseren Begrenzung und herausgeschnittene Platten verhalten sich im polarisirten Licht ebenso wie die der Krystalle (6).

Hierzu kommt noch, dass die anomalen Krystalle häufig von Rissen durchsetzt sind und bei einem Schleifversuch in viele Stücke zerspringen.

Aus diesen Gründen hatte man auch in den Krystallen innere Spannung als Ursache der optischen Anomalien angenommen.

Gegen diese Annahme von Spannungen ist nun Mallard aufgetreten (7) und hat diese als unmöglich durchaus verwerfend eine neue Erklärung gegeben.

Mallard geht von der Thatsache aus, dass manche Krystalle von geringer Symmetrie in ihren Winkelwerthen

höher symmetrischen nahe stehen und durch Zwillingsbildung auch in ihrer äusseren Form die höhere Symmetrie nachahmen können. So krystallisirt der Aragonit in einem rhombischen Prisma, dessen Winkel annähernd 120° (genau $116^{\circ} 10'$) beträgt; mit diesem verwächst ein zweites zwillingsartig nach einer Prismenfläche und mit dem zweiten ein drittes; alle drei zusammen bilden in ihrer Form ein sechsseitiges Prisma, welches von dem eines faktisch hexagonalen kaum zu unterscheiden ist, zumal da die Lücke, welche entsteht, weil der Winkel nicht genau 120° ist, meist zugewachsen ist. In eben solchen Zwillingsbildungen treten der Witherit, der Chrysoberyll, das schwefelsaure Kali und viele andere Mineralien auf.

Solche Formen von geringer Symmetrie, welche in ihren Dimensionen sich solchen von höherer Symmetrie nähern, nennt man Grenzformen (mimetische Tschermak's): sie ahmen zwar in ihrer äusseren Gestalt höhere Symmetrie nach, sind aber immer auf optischem Wege als weniger symmetrisch leicht zu erkennen.

Derartige Grenzformen spielen nun in der von Mallard für die sogenannten optischen Anomalien gegebenen Erklärung eine Hauptrolle.

Nach Mallard ist das optische Verhalten der Krystalle immer und in jedem Fall ein normales und es allein kommt bei Bestimmung des Systems in Betracht; wenn daher ein Krystall doppeltbrechend ist, so kann er nicht regulär sein und ein optisch zweiaxiger ist nicht hexagonal oder quadratisch, sondern immer weniger symmetrisch. Da nun, wie wir gesehen haben, die anomalen Krystalle im optischen Sinne niemals einheitlich sind, so ist ihr Bau nur durch eine wiederholte Zwillingsbildung zu erklären; der ganze Krystall besteht aus einer Anzahl von Individuen geringer Symmetrie, die eine Grenzform besitzen und durch wiederholte Zwillingsbildung eine Form von höherer Symmetrie darstellen.

Ein Beispiel mag diese Auffassung erläutern: Der Granat findet sich, wie wir gesehen haben, in Oktaëdern, Granatoëdern, Ikositetraëdern und Achtundvierzigflächern, die häufig doppeltbrechend sind, bisweilen aber auch

durchaus einfachbrechend. Da die Individuen des Oktaëders optisch einaxig sind, so würde ein Oktaëder aus 8 hexagonalen Individuen, ein Granatoëder würde aus 12 rhombischen und ein Achtundvierzigflächner aus 48 triklinen Individuen bestehen, die einfachbrechenden Krystalle wären regulär. Die Substanz des Granats käme hiernach in vier verschiedenen Modifikationen vor, welche in ihrer geometrischen Symmetrie, in dem specifischen Gewicht, z. Th. den Aetzfiguren u. s. w. unter einander gleich, nur in dem optischen Verhalten verschieden wären. Um diese eigenthümliche Art der Polymorphie zu erklären, nimmt Mallard weiterhin an, dass alle Granatkrystalle aus Molekülschichten von trikliner Symmetrie aufgebaut seien, die aber nur bei den optisch triklinen einander parallel, bei den andern aber unter sich verzwillingt seien und je nachdem dies mehr oder weniger innig geschehen sei, sei der Krystall in seinem optischen Verhalten rhombisch, hexagonal oder regulär, und in letzterem Falle sei die Zwillingungsverwachsung eine so innige, dass die einzelnen Componenten unsichtbar geworden seien und daher auch auf das polarisirte Licht eine Einwirkung nicht mehr ausüben könnten (8). Analog dem hier als Beispiel gewählten Granat werden von Mallard die meisten andern optisch anomalen Krystalle erklärt: die Form mit der geringsten optischen Symmetrie ist immer die eigentliche Urform einer Substanz und die höher symmetrischen Krystalle derselben sind nur Zwillingungsverwachsungen dieser Urform¹⁾.

1) Eine von der Mallard'schen im Princip wenig abweichende Erklärung hat schon vor langer Zeit Scheerer (Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie. Braunschweig 1854, p. 60) gegeben; er sagt folgendermassen: „Durch Untersuchungen von Brewster, Babinet und Biot ist es erwiesen, dass die Krystalle gewisser Mineralien ein ganz abnormes optisches Verhalten zeigen. Als solche Krystalle von einem eigenthümlichen — dem Krystallsystem, zu welchem sie ihrer äusseren Form nach gehören, nicht zukommenden — innern Bau sind besonders zu erwähnen die vom Alaun (dem ammoniakhaltigen), Analcim, Apophyllit, Beryll, Boracit, Flussspath, Steinsalz, Topas. Wir können hinzufügen, dass auch an den Krystallen des Leucit vom Vesuv solche

Wesentlich verschieden hiervon ist die für den Boracit gegebene Erklärung. Der Boracit krystallisirt in ausgezeichneter Weise regulär-tetraëdrisch und durch Winkelmessung konnte nicht die geringste Abweichung von den Anforderungen des regulären Systems gefunden werden. Es ist aber niemals einfachbrechend, sondern immer doppeltbrechend. Mallard hat nun gefunden (9), dass er bei dem Erwärmen bei 265° plötzlich einfachbrechend wird und es auch bei höherer Temperatur bleibt. Während des Abkühlens wird er bei derselben Temperatur von 265° wieder doppeltbrechend. Mallard erklärt dies Verhalten durch die Annahme, die Substanz des Boracits sei dimorph, rhombisch bei gewöhnlicher Temperatur, regulär von 265° an.

Dies sind im wesentlichen die zur Erklärung der sogenannten optischen Anomalien aufgestellten, hier in Betracht kommenden Hypothesen. Keine von beiden hat allgemeine Zustimmung gefunden und finden können, weil jede derselben in gewisser Beziehung einseitig war und weil Vertreter der beiden Richtungen glaubten, das, was für eine Substanz mit einiger Wahrscheinlichkeit vielleicht als das richtigere erkannt war, nun ohne weiteres auf alle Substanzen anwenden zu dürfen, welche ein auf den ersten Blick ähnliches Verhalten zeigen, während doch hier manche Verschiedenheiten vorhanden waren, die allerdings erst durch spätere Untersuchungen klar erkannt worden sind.

abnorme optische Eigenschaften wahrgenommen wurden. . . . Die optischen Eigenschaften dieser Mineralien beweisen es, dass die integrierenden Krystall-Individuen einem andern Krystallsysteme angehören, als die äussere Form des Gesamtkrystalls. Die Krystalle des ammoniakhaltigen Alauns etc. sind weder homoaxe noch heteroaxe Paramorphosen: Die integrierenden Individuen ihres Gesamtkrystalls sind nach mehreren Axen symmetrisch geordnet. Am einfachsten und kürzesten erscheint daher für sie die Bezeichnung polyaxer Paramorphosen.“ (Hier finden wir also zum ersten Mal die Bemerkung, dass der „ammoniakhaltige Alaun“ doppeltbrechend sei; dass er Kali enthalten habe wird nicht angegeben, wohl aber in einer Fussnote, dass es nach Wertheim auch einen normalen, einfachbrechenden „Ammoniakalaun“ gebe.)

Nach dem, was wir heute wissen, oder strenger, aus Analogie mit andern Erscheinungen mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen können, sind die optischen Anomalien bei einem Theil der Krystalle auf innere Spannungen zurückzuführen, für einen andern Theil sind die Anomalien durch Dimorphie der Substanz zu erklären, bei einem dritten Theil endlich sind uns die Ursachen noch ganz unbekannt.

Wenn von Spannungen in Krystallen gesprochen wird, so soll damit gesagt werden, dass manche ihrer äusseren Eigenschaften und namentlich die Erscheinungen, welche die Krystalle im polarisirten Licht darbieten, denen faktisch gespannter Körper von derselben äusseren Begrenzung analog sind, ohne dass im allgemeinen eine gleiche Ursache für das Zustandekommen der Spannung anzunehmen ist.

Dieser Unterschied ist nicht immer gemacht worden, man hat vielmehr den Vergleich in der Weise angestellt, dass man sagte, ebenso wie Gelatine bei dem Festwerden sich contrahirt und hierdurch gespannt wird, so findet auch bei den Krystallen während ihres Entstehens eine Contraction statt, wodurch die Masse des Krystalls in Spannungszustand versetzt wird. Nun muss aber doch irgend eine Ursache vorhanden sein, welche die Contraction und die Spannung bewirkt. Bei der Gelatine entsteht die Contraction durch die Verdunstung des Wassers in der Weise, wie wir es vorher gesehen haben, aber einen ähnlichen Process für die Krystalle anzunehmen ist nach unseren Erfahrungen nicht gerechtfertigt. Eine derartige Eigenschaft müsste doch der Substanz inhäriren, und wenn sie einmal Krystalle liefert, die sich wie Gelatine contrahiren können, so muss sie dies auch immer thun. Wir finden aber von Granat nicht nur einfachbrechende Krystalle neben doppeltbrechenden, sondern auch in einem und demselben Krystall einfachbrechende Schalen abwechselnd mit doppeltbrechenden, und auch die doppeltbrechenden Schalen haben nicht immer den gleichen optischen Charakter, sondern verhalten sich nach der Lage der optischen Elasticitätsachsen bald wie gespannt, bald wie gepresst. Dies ist aber

durch die Annahme, der Krystall habe sich nach dem Festwerden contrahirt, in keinerlei Weise zu erklären, ebenso wenig wie es möglich ist, in einem Gelatinepräparat einen derartigen Wechsel von einfachbrechenden und doppelbrechenden Schalen durch irgend eine Manipulation hervorzurufen.

Diese Ursache der Contraction und der Spannung dürfte daher bei derartig gebauten Krystallen für ausgeschlossen gelten.

Man könnte vielleicht daran denken, die Doppelbrechung des Analcim auf eine durch Wasserverlust entstandene Spannung zurückzuführen. Denn der Analcim wird, in einer Atmosphäre von heißen Wasserdämpfen erhitzt, nach den Untersuchungen von Klein allmählich einfachbrechend (10), auf die gewöhnliche Weise dagegen erwärmt, verliert er Wasser und wird noch stärker doppelbrechend wie vorher (6 p. 67). Die Möglichkeit, dass der Analcim durch Wasserverlust doppelbrechend werden kann ist daher erwiesen, es fragt sich nur, ist für die in der Natur in vulkanischen und Sedimentgesteinen sich findenden Analcime anzunehmen, dass sie jetzt einen geringeren Wassergehalt besitzen, als zur Zeit ihrer Bildung? Erwiesen ist diese Annahme nicht, und die wasserhellen, glänzenden Krystalle sprechen eher dagegen wie dafür.

Eine andere Annahme würde die sein, dass die Wasserdampfatmosfera nur ein Entweichen des Wassers aus dem Analcim verhindert, und dass dieser im übrigen sich so verhält wie eine wasserfreie, in der gewöhnlichen Weise erhitzte, gespannte Substanz, in unserem Falle wie gekühltes Glas. Denn ebenso wie gekühltes Glas verliert der Analcim in der Wärme allmählich seine Doppelbrechung und wird endlich ganz isotrop; der Uebergang zur einfachen Lichtbrechung ist nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden. Hierdurch unterscheidet sich der Analcim wesentlich vom Boracit und auch vom Leucit, welche wie wir sehen werden in der Hitze plötzlich einfachbrechend werden. Der Analcim ist regulär und seine Doppelbrechung auf innere Spannung zurückzuführen, deren Ursache noch nicht klar erkannt ist und vielleicht auf

isomorpher Beimischung beruht. Die von de Schulten künstlich dargestellten Analcime waren einfachbrechend (11).

Ein anderer Vorgang, welcher Spannung bewirkt, ist die schnelle Abkühlung stark erhitzter Gegenstände. Dass Krystalle, wie sie sich in der Natur finden, einmal stark erhitzt und schnell gekühlt sein können, ist gewiss nicht zu bestreiten; es sei nur erinnert an die losen, oder in Bomben eingeschlossenen Krystalle, welche von den Vulkanen ausgeworfen werden. Es fragt sich nur, kann überhaupt ein Krystall durch Abkühlen in einen Spannungszustand versetzt werden?

Mallard bestreitet dies auf das allerentschiedenste (12), ein einfaches Experiment belehrt uns aber eines Besseren (13). Ein Spaltungstück von Steinsalz stark erhitzt und hierauf schnell in Oel gekühlt, wird doppeltbrechend wie ein Stück Glas von derselben Form, es zerfällt im pol. L. in 4 von den Randkanten ausgehende Felder. In jedem Feld ist die kleinste optische Elasticitätsaxe normal zur Randkante und da bei gepresstem Steinsalz die kleinste Elasticitätsaxe normal zur Druckrichtung ist, so verhält sich das gekühlte Steinsalz wie gespannt in der Richtung der Würfelkanten, wie man es a priori auch erwartet. Diese Uebereinstimmung könnte aber vielleicht noch ein Zufall sein, indess dasselbe Experiment am Sylvin vorgenommen, giebt dasselbe Resultat und beweist durch ein eigenthümliches Verhalten des Sylvin, dass hier durch Abkühlen wirklich Spannung entstanden ist.

Sylvin verhält sich nämlich eigenthümlicher Weise gegen einen normal zu den Würfelflächen ausgeübten Druck anders, wie gegen einen normal zu den Granatoöderflächen wirkenden Druck.

Während im ersteren Falle die kleinere Elasticitätsaxe, ebenso wie bei Steinsalz, normal zur Druckrichtung ist, fällt sie in letzterem Falle, wenn der Druck normal zu einer Granatoöderfläche ausgeübt wird, in die Druckrichtung. Ganz analog, also umgekehrt, ist nun die Lage der Elasticitätsaxen in dem gekühlten Sylvin, ein sicherer Beweis, dass er durch Abkühlen wirklich in einen Spannungszustand versetzt ist.

Von den Mineralien, welche anomale Doppelbrechung zeigen, ist der Leucit am meisten dem gekühlten Steinsalz ähnlich, zumal da letzteres im polarisirten Licht auch genau dieselben Streifensysteme zeigt, wie der Leucit. Die Form des Leucits ist immer ein Ikositetraëder, weshalb man dies wohl auch Leucitoëder nennt; wegen geringer Winkelabweichungen wurde der Leucit aber vor einigen Jahren für quadratisch erklärt, und wegen seines optischen Verhaltens in neuerer Zeit von den verschiedenen Forschern für rhombisch, monoklin und gar für triklin gehalten. Seitdem sind aber andere Krystalle bekannt geworden, welche in ihrer Flächenlage nur wenig von der Symmetrie des regulären Systems abweichen (14), so dass hier jedenfalls grössere Winkel-Schwankungen vorkommen, welche nicht erlauben, das System mit Sicherheit zu bestimmen, und da das optische Verhalten des Leucits dem des gekühlten Steinsalzes analog ist, so liegt von diesem Gesichtspunkt aus kein Grund vor, den Leucit als pseudoregulär zu betrachten. Beide, der Leucit und das gekühlte Steinsalz, stimmen auch noch darin überein, dass sie durch Erwärmen einfachbrechend werden und dass die Streifensysteme verschwinden, aber während das Steinsalz allmählich einfachbrechend wird, scheint der Leucit dies nur bei einer bestimmten Temperatur zu werden; die Temperatur, bei der der Uebergang von dem doppelbrechenden Zustand in den einfachbrechenden stattfindet ist zwar nicht genau bestimmt — sie liegt nach Klein (15) zwischen 500° und 600° — aber der Vorgang — „die Dunkelheit lief wie ein sich ausbreitender Tintenfleck über die Platte hinüber“ — spricht mehr für eine Aehnlichkeit mit Boracit als wie mit gekühltem Steinsalz. Wenn daher der Leucit bei einer constanten Temperatur einfachbrechend wird, so ist er nicht als regulär und optisch anomal zu betrachten, sondern als dimorph, als rhombisch bei gewöhnlicher Temperatur, als regulär von 500 — 600° an. Er wäre also ähnlich dem Boracit, auf den wir noch später zu sprechen kommen.

Eine durch schnelles Abkühlen hervorgerufene Spannung ist indessen der Natur der Sache nach nur für wenige

Mineralien als möglich anzunehmen, für die grosse Mehrzahl hat man nach andern Ursachen der optischen Anomalien zu suchen.

Eine derartige Ursache ist das Vorhandensein einer isomorphen Beimischung. Wenn man durch das Experiment zeigen kann, dass die regulären Krystalle von Alaun, Chlornatrium, Bleinitrat, Baryumnitrat und andern immer einfachbrechend sind, wenn sie chemisch rein sind, aber doppeltbrechend werden, ohne übrigens ihre reguläre Form im geringsten zu ändern (14), sobald sie isomorphe Beimischung enthalten, und wenn man dieses Experiment beliebig oft mit demselben Resultat wiederholen kann, so muss man schliessen, dass das Vorhandensein der isomorphen Beimischung und das Auftreten der Doppelbrechung in einem ursächlichen Zusammenhang stehen. Man kann also ganz beliebig von Alaun, Bleinitrat, Baryumnitrat und dergl. einfachbrechende oder doppeltbrechende Krystalle ziehen, letztere dann, wenn man sie aus einer Lösung krystallisiren lässt, welche nicht rein ist, sondern gleichzeitig ein isomorphes Salz gelöst enthält; und ebenso, wie man neue doppeltbrechende Krystalle aus einer gemischten Lösung entstehen lassen kann, kann man einen schon vorhandenen, einfachbrechenden Krystall durch Weiterwachsen in einer solchen Lösung mit einer doppeltbrechenden Hülle überwachsen lassen (3), und wenn man einen Krystall bald in einer reinen Lösung, bald in einer solchen zweier isomorphen Substanzen wachsen lässt, erhält man einen Krystall, welcher aus einfachbrechenden und doppeltbrechenden Schalen aufgebaut ist in derselben Weise, wie wir es am Granat gesehen haben. Ueberhaupt kann man alle die für den Granat als charakteristisch geltenden Erscheinungen — den Zusammenhang der optischen Struktur mit der äusseren Begrenzung und der vicinalen Streifung, die Verschiedenheit der Hülle von dem Kern in der Form, den Wechsel von einfachbrechenden und doppeltbrechenden Schalen, das Schwanken in dem Charakter der Doppelbrechung von einer Schale zur andern — auch am Alaun beobachten, beziehungsweise sehr leicht nachahmen, indem man die Krystalle abwechselnd in reinen und in verschie-

dener Weise gemischten Lösungen krystallisiren lässt. Da nun der Granat eine ähnliche Reihe isomorpher Substanzen bildet, wie der Alaun, und das optische Verhalten innerhalb derselben Form bei beiden ein gleiches ist, so hat wohl die Annahme einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass auch in dem Granat die Doppelbrechung durch isomorphe Beimischung, und die Verschiedenheit in dem Charakter der Doppelbrechung durch die verschiedene chemische Zusammensetzung desselben bedingt wird.

Ebenso wie reguläre Krystalle durch isomorphe Beimischung doppeltbrechend werden, werden quadratische und hexagonale durch eine solche Beimischung anomal optisch zweiaxig; experimentell ist dies nachgewiesen worden an den unterschwefelsauren Salzen des Blei's, Strontium's und des Baryum's (3), welche rein, in Uebereinstimmung mit ihrer geometrischen Symmetrie, optisch einaxig, isomorph gemischt immer zweiaxig sind und optisch sich so verhalten, wie andere anomale Krystalle von hexagonaler und quadratischer Form. Die Verhältnisse sind im wesentlichen dieselben wie bei den anomalen regulären Krystallen und wir brauchen hier nicht weiter auf Einzelheiten einzugehen.

Aehnliche Anomalien sind in isomorph gemischten Krystallen rhombischer Substanzen (des Seignettesalzes und der wasserhaltigen Natron-Ammonium-Sulfate und Chromate) von Wyruboff (17) beobachtet, von ihm allerdings anders gedeutet worden. Analog diesen isomorphen Mischungen verhält sich der geometrisch rhombische Prehnit (18).

Es scheint demnach, als ob eine isomorphe Beimischung, wenn auch nicht immer (trikline Feldspathe), so doch sehr häufig optische Anomalie im Gefolge habe.

Dies ist aber auch das einzige, was wir hierüber aussagen können, über die eigentliche Ursache dieser Erscheinung, den Grund, woher es kommt, dass isomorphe Mischkrystalle optisch anomal sind, während ihre Componenten für sich doch normal sind, wissen wir bis jetzt noch nichts; namentlich können wir nicht angeben, warum die kleinste optische Elasticitätsaxe in den verschiedenen

Mischungen eine verschiedene Lage hat, warum sie in den Mischkrystallen von Ammoniak-Thonerde- und Kali-Thonerdealaun parallel den Umgrenzungselementen, in den andern Mischkrystallen der Alaune (Ammoniak- + Eisenalaun, Kali- + Eisenalaun etc.) normal hierzu ist.

Wir hatten vorher gesehen, dass durch einen Druck einfachbrechende Krystalle doppeltbrechend, und optisch einaxig zweiaxig werden können. Auch die in der Natur vorkommenden Mineralien lassen häufig erkennen, dass sie im Gebirge einem Drucke unterworfen waren; ob der Druck, aber im Stande ist, eine dauernde Aenderung in den optischen Eigenschaften der Mineralien zu bewirken, ist für die meisten eher zu verneinen als zu bejahen; denn das Experiment zeigt, dass die durch einen Druck hervorge-rufene Aenderung in den optischen Eigenschaften mit sehr wenigen Ausnahmen nur so lange anhält, wie der Druck dauert. Indess ist es sehr wohl denkbar, dass ein durch un-messbare Zeiträume anhaltender Druck eine dauernde Aenderung in den optischen Eigenschaften hervorrufen kann. So soll nach J. Lehmann der Mikroklin, die trikline Modifikation des Kalifeldspathes, aus der mono-klinen, dem Orthoklas, durch mechanische Veränderungen im Gestein, welche Spannungen hervorgerufen haben, ent-standen sein (19).

„Die Mikroklinstruktur entwickelt sich in diesen Feldspathen (Orthoklas von Silberberg bei Bodenmais) ganz ersichtlich an solchen Stellen, wo infolge ungleichen mineralischen Bestandes und ungleicher Dichtigkeit Span-nungen bei irgendwelchen mechanischen Veränderungen im Gesteinskörper entstehen mussten. Dort, wo die Spannun-gen eine genügende Höhe erreichten, bildete sich durch Uebergang in eine andere Molecularlage und Gruppierung feiner Lamellen in Zwillingsstellung typischer Mikroklin, an andern Stellen verblieb die Feldspathsubstanz in einem Zwischenstadium. Da in diesem Falle der typische und stabile Zustand des Mikroklin nicht erreicht worden ist, wird man naturgemäss von einem Orthoklas sprechen müssen, dessen anormale optische Erscheinungen durch Spannungen zu erklären sind.“

Auf Spannungen sind schliesslich auch die Anomalien zurückzuführen, welche mit Einschlüssen fremder Körper z. B. in Diamant, Granat, Leucit und andern auch „künstlichen“ Krystallen in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Die Anomalien zeigen sich nur um die Einschlüsse herum und die Spannung kommt zu Stande durch den Druck, den die Einschlüsse in Folge ungleicher Ausdehnung durch die Wärme oder etwas ähnliches auf die umgebende Krystallmasse ausüben.

Während in den bisher betrachteten Fällen nach dem, was wir heute wissen, innere Spannung die wahrscheinliche Ursache der Anomalien ist, giebt es andere Fälle, die in anderer Weise zu erklären sind. Die hierher gehörigen Krystalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie erwärmt bei einer für die verschiedenen Substanzen verschiedenen, für je eine Substanz aber constanten Temperatur, unter Erhaltung ihrer äusseren Form eine höhere optische Symmetrie annehmen, als sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzen, wobei es im ganzen gleichgiltig ist, ob die optische Symmetrie mit der geometrischen bei gewöhnlicher Temperatur übereinstimmt, oder ob die äussere Form höher symmetrisch ist, als wie das optische Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur andeutet. Wenn wir die Incongruenz des optischen Verhaltens mit der äusseren Form als anomal bezeichnen, so würden im ersteren Falle die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur normal, bei höherer anomal sein, im andern Falle würden sie umgekehrt bei gewöhnlicher Temperatur anomal, bei höherer normal sein. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden ist nicht vorhanden. Die hier in Betracht kommenden Verhältnisse sind in neuerer Zeit namentlich durch die wichtigen Untersuchungen von O. Lehmann (20) klar gelegt worden, und auf die Analogie in dem Verhalten der von Lehmann untersuchten „physikalisch isomeren“ Verbindungen mit dem des Boracits und anderer Körper hat zuerst wohl C. Klein (21) und P. Groth (22) hingewiesen; O. Mügge bezeichnet mit Hinweis auf die Untersuchungen O. Lehmanns den Leadhillit als physikalisch polymer (23), und auch Mallard erwähnt in der Abhand-

lung über das Jodsilber (24) die Arbeiten von O. Lehmann. Trotz dieser mehrfachen Hinweise dürfte ein näheres Eingehen auf den Gegenstand vielleicht am Platze sein.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für das Studium dieser Verhältnisse bietet sich in dem Ammoniaksalpeter dar, welcher nicht nur in zwei, sondern in vier Modifikationen bekannt geworden ist.

Nach O. Lehmann schmilzt salpetersaurer Ammoniak bei ungefähr 168° ; beim Erstarren der geschmolzenen Masse oder der Mischung mit wenig Wasser (oder besser verdünntem Glycerin) erscheinen zunächst reguläre Krystalle in Form von Krystallskeletten, welche vollkommen isotrop sind. Bei fortschreitender Abkühlung tritt aber plötzlich etwa bei 127° eine Veränderung derselben ein, sie werden doppeltbrechend und sofern sie sich in einer Lösung befinden, ändern sie ihre Form unter gleichzeitiger Vergrößerung, da der neuen Form geringere Löslichkeit zukommt, als der regulären. Es lässt sich aus den Wachstumsformen und ihrem optischen Verhalten schliessen, dass die nun entstandenen Krystalle Frankenheims Rhomboëder sind. Kühlt sich die Lösung noch weiter ab, so entstehen bei circa 87° die nadelförmigen rhombischen Krystalle, welche gegen die rhomboëdrischen bei spontaner Umwandlung derselben eine gesetzmässige Stellung einnehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur endlich entsteht die vierte, ebenfalls rhombische Modifikation. Erwärmt man diese vierte Modifikation, so verwandelt sie sich in umgekehrter Reihenfolge in alle andern beschriebenen Modifikationen um.

Soweit O. Lehmann. Obgleich schon hieraus hervorgeht, dass der Uebergang einer Modifikation in die andere ohne Aenderung der äusseren Form stattfindet, wenn ein Lösungsmittel ausgeschlossen bleibt, so schien es mir doch wünschenswerth, dies noch genauer festzustellen, um eine sichere Grundlage für später zu ziehende Schlüsse zu gewinnen. Ich habe zu diesem Zweck sowohl den Uebergang der aus dem Schmelzfluss entstandenen regulären Krystalle in die weniger symmetrischen, beim Abkühlen entstehenden Modifikationen beobachtet, als auch den Uebergang der aus einer wässrigen Lösung bei gewöhnlicher

Temperatur entstandenen rhombischen Modifikation in die übrigen bei Temperaturerhöhung verfolgt, ohne eine Aenderung in der Form bemerken zu können. Es wurde zu diesem Zweck eine scharfe Krystallspitze unter dem Mikroskop eingestellt und während der Dauer des Versuchs ununterbrochen beobachtet, ohne dass bei der Aenderung der optischen Eigenschaften eine Abrundung der Ecken oder dergl. zu bemerken gewesen wäre.

Die aus dem Schmelzfluss erstarrte reguläre Modifikation ist also unter 127° doppeltbrechend und entspricht innerhalb des Temperaturintervalls von $127-87^{\circ}$ der rhomboëdrischen Modifikation, welche aus einer Lösung innerhalb dieser Temperaturgrenzen auch faktisch krystallisiert erhalten werden kann, von $87-37^{\circ}$ ist die erste Modifikation von regulärer Form dem optischen Verhalten nach rhombisch, und aus einer Lösung bilden sich innerhalb dieser Temperatur rhombische Krystalle, unter 37° entspricht das optische Verhalten der regulären Formen der vierten Modifikation, welche aus einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Krystallen erhalten wird, die zwar ebenfalls rhombisch sind, wie die der vorigen, aber von andern Dimensionen.

Umgekehrt werden die bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen rhombischen Formen¹⁾ bei 87° hexagonal, bei 127° isotrop.

Das salpetersaure Ammoniak ist also bei gewöhnlicher Temperatur je nachdem es aus dem Schmelzfluss oder aus einer Lösung entstanden ist:

entweder der Form nach regulär, dem optischen Verhalten nach weniger symmetrisch (rhombisch), Fall I; oder der Form und dem optischen Verhalten nach rhombisch.

Und bei höherer Temperatur:

entweder der Form und dem optischen Verhalten nach regulär,

1) Das Wasser muss vor dem Erwärmen in einem Exsiccator vollständig zur Verdunstung gebracht sein.

oder der Form nach rhombisch, dem optischen Verhalten nach regulär. Fall II.

Der Uebergang der doppeltbrechenden Modifikation in die einfachbrechende ist besonders schön zu beobachten an aus einer Lösung entstandenen Krystallen. Man erhält nach meiner Erfahrung die geeignetsten Präparate, wenn man einen Tropfen einer annähernd gesättigten Lösung auf einem Objektträger verdunsten lässt, bis am Rand sich Krystalle ausscheiden, und hierauf den Tropfen fast vollständig abgiesst; aus dem Rest bilden sich tafelförmige, vollkommen durchsichtige und homogene, äusserst dünne Krystalle, die nun, nach vollständiger Verdunstung des Wassers, auf dem Objektträger zu Versuchen benutzt werden können. Der Uebergang aus der doppelten zur einfachen Lichtbrechung findet plötzlich statt, die Dunkelheit breitet sich wie ein „überrollender Vorhang“ oder ein „sich ausbreitender Tintenfleck“ über den Krystall hin aus, um bei dem Abkühlen in entgegengesetzter Richtung sich wieder zurückzuziehen. Die Versuche lassen sich noch auf dem von Fuess gelieferten Sénarmont'schen Objektisch ausführen.

O. Lehmann bezeichnet die Körper, welche sich dem Ammoniaksalpeter analog verhalten, als physikalisch polymer und nimmt an, dass die verschiedenen Modifikationen derselben Substanz auf verschiedener Grösse des physikalischen Moleküls beruhen.

Analog dem salpetersauren Ammoniak verhalten sich nun eine Anzahl von Mineralien und künstlichen Krystallen, von denen Boracit, Tridymit, Leadhillit, Kaliumsulfat, Kalisalpeter und Jodsilber angeführt sein mögen und wozu höchst wahrscheinlich auch der Leucit gehört. Wenn man aus Analogien Schlüsse ziehen darf, so ist hier der Schluss berechtigt, dass die erwähnten Substanzen dimorph sind, oder nach der Definition Lehmann's physikalisch polymer.

Boracit und Tridymit entsprechen dem Falle I (oben): die in der äusseren Form ausgeprägte Symmetrie wird in optischer Beziehung erst bei höherer Temperatur erreicht, wo Boracit in Uebereinstimmung mit der geometrischen Symmetrie seiner Krystalle isotrop, regulär, Tri-

dymit optisch einaxig, hexagonal wird. Die Temperatur, bei welcher Tridymit einaxig wird, ist nicht genau bestimmt (25), es gilt also für ihn in Strenge das über den Leucit gesagte.

Will man den Zustand dieser Krystalle, so wie sie sich uns jetzt darbieten, besonders bezeichnen, so betrachtet man die Krystalle am besten als Paramorphosen in dem Sinne Scheerers, wie dies auch Klein thut. Paramorphosen aber definiert Scheerer als „das Zugauf-treten der beiden Formen eines dimorphen Körpers bei einem und demselben Krystall: die eine dieser Formen durch die Contouren — also an dem Krystall — die andere durch die morphologische Beschaffenheit der Masse — in dem Krystall — sich aussprechend.“ Dies ist der Fall bei Boracit und auch bei Tridymit und Leucit.

Die andern Substanzen entsprechen dem Fall II: ihr optisches Verhalten ist in höherer Temperatur symmetrischer, wie ihre äussere Form, und bei gewöhnlicher Temperatur stimmt beides überein. Während aber von Boracit und Tridymit, ebenso wie von Ammoniaksalpeter, in gewöhnlicher Temperatur nur die weniger symmetrischen Modifikationen bekannt sind, kommen die andern Substanzen entweder für sich allein oder in isomorphen Mischungen auch in den höher symmetrischen Formen krystallisirt vor.

Der monokline Leadhillit wird nach Mügge (l. c.) bei 285—287° optisch einaxig (hexagonal), nach dem Abkühlen sehr allmählich wieder optisch zwei-axig. Mit Leadhillit dimorph ist der hexagonale Susannit.

Das hexagonale gelbe Jodsilber wird bei 146° isotrop und roth (24). In isomorpher Mischung mit Brom- und Chlorsilber findet es sich in dem regulären Jodobromit.

Das rhombische schwefelsaure Kali wird nach Mallard (9) bei 650° optisch einaxig, negativ; mit schwefelsaurem Natron bildet es isomorphe Mischkrystalle, die bei einem Gehalt von 14—35% Na_2SO_4 hexagonal, optisch einaxig (positiv?) sind, obwohl weder das Kali- noch das Natronsalz für sich allein, soweit mir bekannt, bei gewöhn-

licher Temperatur hexagonale, optisch einaxige Krystalle bildet¹⁾).

Aus einem warmen, bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassenen Tropfen von Kalisalpeter bilden sich rhomboëdrische und rhombische Krystalle, aber nur die letzteren sind stabil, die rhomboëdrischen werden von den rhombischen verzehrt oder bei Berührung in die rhombische Modifikation übergeführt. Wird dagegen die rhombische Modifikation des Kalisalpeters erhitzt, so geht sie in die rhomboëdrische über, wird vor dem Schmelzen optisch einaxig und zerfällt nach weiterem Erhitzen in ein Aggregat kleiner Rhomboëder (26).

Der Kali- und Ammoniaksalpeter haben die Eigenschaft gemein, dass sie vor dem Schmelzen, nachdem sie einaxig geworden sind, einen eigenthümlichen plastischen Zustand durchmachen, „in dem sie sich ähnlich wie ein Faden weichen Harzes in alle möglichen Formen bringen lassen, sobald nur die Deformation hinreichend langsam geschieht. Trotz dieser Biegsamkeit sind aber die Krystalle, ganz ebenso wie ein Harzfaden, sehr spröde, und sobald durch raschen Druck oder Stoss ein kleiner Riss entsteht, setzt er sich sofort durch die ganze Masse hindurch fort und der Krystall zerspringt.“ (O. Lehmann, l. c. p. 110.)

Bei andern Substanzen ist ein plastischer Zustand²⁾ während der Systemänderung nicht beobachtet; bei einigen von ihnen entstehen dagegen vor der Systemänderung eine grosse Anzahl von Zwillinglamellen, so bei dem schwefelsauren Kali und dem Leadhillit, welche wieder verschwinden, sobald die eine Modifikation in die optisch höher symmetrische übergeführt ist. Die Krystalle des Leucit enthalten

1) Vergl. K. v. Hauer, Sitzungsab. d. Wiener Akademie, XL. Bd., No. 12, 1860, p. 597.

2) Ein plastischer Zustand der Masse scheint zum Uebergang aus einer Modifikation in die andere nicht nothwendig zu sein; die rhomboëdrische Modifikation des Kalisalpeter geht bei gewöhnlicher Temperatur durch blosses Berühren in die rhombische Modifikation über (Frankenheim (26) p. 360) und ein plastisches Zwischenstadium ist nicht zu bemerken.

schon bei gewöhnlicher Temperatur zahlreiche Zwillinglamellen eingelagert, die auf den Flächen desselben als feine Streifen zu Tage treten; bei dem Erwärmen bilden sich noch neue Lamellen und vorher glatte Flächen werden gestreift, erst bei hinreichender Erwärmung verschwinden alle Lamellen und alle Streifen der Flächen, und der Leucit ist isotrop, regulär geworden (27).

Alle die bisher angeführten physikalisch polymeren Verbindungen, welche durch Erwärmen in optisch höher symmetrische Modifikationen übergeführt werden können, gehen bei dem Abkühlen wieder in die weniger symmetrische Modifikation über, und der ganze Verlauf, die Bildung der Zwillinglamellen u. s. w., ist in umgekehrter Reihenfolge derselbe.

Die meisten der dimorphen Substanzen verhalten sich bekanntlich in dieser letzteren Beziehung anders: je eine Modifikation kann wohl in eine bestimmte andere übergeführt werden, aber nicht umgekehrt: Aragonit geht durch Erhitzen zwar in Kalkspath über, aber der Kalkspath wird nie durch Abkühlen zu Aragonit; Diamant verwandelt sich zwischen den Polen einer starken galvanischen Batterie in eine graphitähnliche Masse, aber Graphit können wir bis jetzt noch nicht in Diamant überführen. Auch der Diamant soll übrigens vor der Umwandlung erweichen. (Gassiot: Chem. Gaz. 1850, p. 338.)

Wenn wir also bei den anomalen Krystallen des Boracit, Tridymit und Leucit durch Temperaturerhöhung eine derartige Aenderung der optischen Eigenschaften herbeiführen können, dass die optische Symmetrie mit der geometrischen übereinstimmt, so dürfen wir doch nicht schliessen, dass in allen Fällen die Krystalle sich bei dieser hohen Temperatur gebildet haben. Bei Leucit mag es zutreffen, für den in Gyps eingeschlossenen Boracit ist indess nicht anzunehmen, dass er sich bei einer Temperatur von 265° gebildet habe. C. Klein (15 p. 469) nimmt an, dass vielleicht der Druck eine der Wärme äquivalente Wirkung ausgeübt habe. Jedenfalls haben wir allen Grund anzunehmen, dass bei der Entstehung Form und optische Symmetrie in Einklang gewesen sei. Es sei zum Schluss

noch einmal hervorgehoben, dass nach unseren Anschauungen mit Sicherheit nur die Körper als physikalisch polymer zu betrachten sind, welche bei einer constanten Temperatur aus der einen Modifikation in die andere übergehen, dass dagegen diejenigen mit ganz besonderer Sorgfalt zu prüfen sind, welche durch Erwärmen zwar auch symmetrischer werden in optischer Beziehung, aber nicht plötzlich oder bei einer für je eine Substanz constanter Temperatur, sondern ganz allmählig und ohne jede Gesetzmässigkeit. In solchen Fällen ist eher an Spannung zu denken, die bei höherer Temperatur sich ausgleicht und dies um so vollkommener thut, je mehr Beweglichkeit die Moleküle mit steigender Temperatur bekommen. Es können hierher die von Dölter (28) auf ihr Verhalten in der Wärme untersuchten Mineralien: Vesuvian, Apatit, Turmalin, Beryll, Brucit und Apophyllit gehören, und es ist hierher zu stellen das gekühlte Glas, das gekühlte Steinsalz und vielleicht der Analcim.

Es dürfte aus dem vorstehenden hervorgegangen sein, dass die sogenannten optischen Anomalien ganz verschiedene Ursachen haben können und nicht alle in gleicher Weise zu erklären sind; in einem speciellen Falle ist eine Entscheidung nur nach genauer Feststellung des optisch-thermischen Verhaltens und Kenntniss der chemischen Zusammensetzung möglich, und bisweilen bleibt uns auch hiernach die Ursache noch unbekannt.

L i t t e r a t u r.

- 1) C. Klein: Optische Studien am Granat. (N. Jahrb. f. Min. etc. 1883, I. p. 87—163.)
- 1a) C. Klein: Ebenda, 1880, II. 229. 1881, I. 239. 1884, I, 235. (Boracit.)
- 2) F. Klocke: Ueber Doppelbrechung regulärer Krystalle. (Ebenda, 1880. I. p. 67.)
- 3) R. Brauns: Einige Beobachtungen und Bemerkungen zur Beurtheilung optisch anomaler Krystalle. (Ebenda 1885, I. p. 107.)

- 4) F. Klocke: cf. 2. Litteratur p. 84.
- 5) H. Bücking: Ueber den Einfluss eines messbaren Druckes auf doppeltbrechende Mineralien. (Zeitschr. f. Krystallographie etc. 7. p. 555—569. 1883.) Litteratur p. 557.
- 6) A. Ben-Saude: Ueber den Analcim. (N. Jahrb. f. Min. 1882, I. p. 72.)
C. Klein: cf. 1). p. 157.
- 6a) A. Ben-Saude: Ueber den Perowskit. Göttingen 1882. Gekrönte Preisschrift.
- 7) Er. Mallard: Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre des substances cristallisées. (Annales des mines, t. X. 1876.)
- 8) Er. Mallard: Sur les propriétés optiques des mélanges de substances isomorphes et sur les anomalies optiques des cristaux. (Bull. d. la soc. min. de France t. III. 1880. p. 15.)
- 9) Er. Mallard: De l'action de la chaleur sur les substances cristallines. (Ebenda t. V. 1882. p. 214; siehe auch Referat von C. Klein im Jahrb. 1884, I. p. 182.)
- 10) C. Klein: Analcim von Table Mountain bei Golden, Colorado. (N. Jahrb. f. Min. etc. 1884, I. p. 250.)
- 11) A. De Schulten: Sur la reproduction de l'analcime, (Bull. d. la soc. min. de France t. V. p. 7—9.)
- 12) Er. Mallard: Sur les hypothèses diverses proposées pour expliquer les anomalies optiques des cristaux. (Ebenda t. IX, 3. p. 13 d. Sep.)
- 13) R. Brauns: Zur Frage der optischen Anomalien. (N. Jahrb. f. Min. etc. 1887. I. p. 47—57.)
- 14) G. vom Rath: Ueber ungewöhnliche Leucitkrystalle. (Verhandlgn. d. naturhist. Vereins, Bonn 1883, p. 115 d. Sitzungsber.)
- 15) C. Klein: Optische Studien am Leucit. (Nachrichten von der Königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1884. No. 6 u. 11.)
- 16) R. Brauns: Ueber die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisirender Salze. (N. Jahrb. f. Min. etc. 1883, II. p. 102—111.)
- 17) Wyrouboff: Sur la dispersion tournante de quelques

substances orthorhombiques. (Bull. Soc. Min. de France t. V. 1882. p. 272—281.)

- 18) Referat von F. Klocke im Jahrb. f. Min. 1883, I. p. 358.
- 19) J. Lehmann: Ueber die Mikroklin- und Perthitstruktur der Kalifeldspathe und deren Abhängigkeit von äusseren z. Th. mechanischen Einflüssen. (Jahresber. d. schles. Ges. f. vaterl. Cultur, Sitzg. 11. Febr. 1885.)
- 20) O. Lehmann: Ueber physikalische Isomerie. (Zeitschrift f. Krystallogr. etc. 1877. I. p. 97—131.)
- 21) C. Klein: Jahrb. f. Min. 1884, I. p. 188 der Referate.
- 22) P. Groth: Zeitschr. f. Krystallogr. etc. 1884. IX. p. 404.
- 23) O. Mügge: Ueber Schlagfiguren und künstliche Zwillingbildung am Leadhillit, und die Dimorphie dieser Substanz. (N. Jahrb. f. Min. etc. 1884, I. p. 68 u. p. 204.)
- 24) Er. Mallard et Le Chatelier: Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent. (Compt. rend. T. XCVII. 2. Sem. 1883. p. 102.)
- 25) A. Merian: Beobachtungen am Tridymit. (N. Jahrb. f. Min. 1884, I. p. 193.)
- 26) Frankenheim: Isomerie bei Kalisalpeter und kohlen-saurem Kalk. (Pogg. Ann. 1854.)
- 27) Rosenbusch: Ein Beitrag zur Morphologie des Leucits. (N. Jahrb. f. Min. 1885, II. 59.)
- 28) C. Doelter: Erhitzungsversuche an Vesuvien, Apatit, Turmalin. (Ebenda, 1884, II. p. 217.)

Während des Drucks sind erschienen und konnten nicht mehr benutzt werden die Arbeiten von:

C. Klein, Jahrb. f. Min. etc. 1887, I. p. 223—246.

Fr. Rinne, Ebenda 1887, II. p. 17—39.

E. Hussak, Zeitschr. f. Krystall. XII. p. 552—568.

G. vom Rath, Sitzungsber. d. Niederrhein. Gesellsch., 6. Juni 1887.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1887

Band/Volume: [44](#)

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

Artikel/Article: [Was wissen wir über die Ursachen der optischen Anomalien? 510-537](#)