

# Morphologie und Optik des Kupfervitriols

Autor(en): **Strässle, P. Deicola**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =  
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **46 (1956)**

PDF erstellt am: **18.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-308342>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Morphologie und Optik des Kupfervitriols

von P. DEICOLA STRÄSSLE O. F. M. Cap.

## INHALTSÜBERSICHT

Problemstellung . . . . .	32
Morphologischer Teil	
1. Züchtung des Untersuchungsmaterials . . . . .	33
2. Die Formen und Kombinationen des Kupfervitriols . . . . .	36
3. Beeinflussung der Kombinationen und Persistenzen durch Lösungszusätze . . . . .	42
4. Zentraldistanz und Größe der wichtigsten Flächen . . . . .	46
a) Ausmessung und Zeichnung der Kristalle . . . . .	46
b) Zentraldistanz der Flächen . . . . .	49
c) Größe der Hauptflächen des Kupfervitriols. . . . .	51
5. Der Habitus des Kupfervitriols und seine durch die Lösungsgenossen bedingten Veränderungen . . . . .	53
a) Kristalle aus reiner Lösung . . . . .	53
b) Kristalle aus Lösungen mit NaCl-Beigabe . . . . .	57
c) Kristalle aus Lösungen mit KNO <sub>3</sub> -Beigabe. . . . .	61
Optischer Teil	
1. Für den senkrechten Lichteinfall geeignete Prismen . . . . .	66
2. Das Instrument und das Messungsverfahren . . . . .	68
3. Die Variation der Lichtgeschwindigkeit bei vorgegebener Richtung . . . . .	71
4. Berechnung der Polarisationskonstanten . . . . .	79
5. Die Hauptachsen der Indikatrix . . . . .	81
Zusammenfassung . . . . .	84
Literaturverzeichnis . . . . .	85

## Problemstellung

Durch Messung der Lichtausbreitung in übereinstimmend orientierten Kupfervitriolprismen hat J. MÄDER beträchtliche Geschwindigkeitsschwankungen für gegebene Richtungen festgestellt. Zur Erklärung verwies er auf geometrische Eigentümlichkeiten der verwendeten Kristalle. Von anderer Seite wurde aber als Grund des merkwürdigen Verhaltens eine kleine Wassergehaltsänderung der Substanz in den Bereich der Möglichkeit gezogen. Die Frage wurde indes nicht weiter abgeklärt. Darum schien es interessant zu sein, mittels der Lichtablenkung durch mehrere Prismen übereinstimmender Orientierung vergleichbare Geschwindigkeitswerte für möglichst viele Richtungen zu bekommen. Am einfachsten würde sich die Rechnung für senkrechte Inzidenz gestalten. Und hierzu scheint der Kupfervitriol mit seiner mannigfach keilartigen Begrenzung nicht ungeeignet zu sein. Tatsächlich liefert die Winkeltabelle in Groths Chemischer Kristallographie (1, 420) manche Flächenpaare, welche für zweckdienliche Prismen die richtige gegenseitige Neigung hätten.  $a\mu'$ ,  $cq'$ ,  $cx'$ ,  $qt'$ ,  $\mu\lambda'$ ,  $\kappa\tau'$ ,  $\sigma\tau$ ,  $\xi\omega'$  (Bezeichnung wie in Tab. 2; Gegenflächen mit Akzent versehen) sind einige Beispiele. Leider fehlen bei den gewöhnlichen Kristallisationen viele der angeführten Formen oder es stehen die Flächen in so verschobener Lage zueinander, daß das Licht bei senkrechter Inzidenz auf die eine Fläche nicht durch die andere austreten kann. Deshalb stellt sich die Aufgabe, durch Verwendung verschiedener Lösungszusätze Kristalle zu züchten, welche die geplante optische Untersuchung ermöglichen. Je nach Erfolg dieser Kristallisationen böte sich gleichzeitig Gelegenheit zu einer einläßlichen kristallographischen Durchmusterung des Kupfervitriols. Das Material wäre natürlich so reichhaltig zu ziehen, daß für möglichst viele passende Orientierungen der brechenden Flächenpaare je etwa sechs bestbeschaffene Individuen herausgesucht werden könnten. Ihre optische Durcharbeitung dürfte nicht nur eine Klärung der Geschwindigkeitsschwankungen für eine gegebene Richtung bringen, sondern wohl auch zuverlässige Mittelwerte der Lichtgeschwindigkeiten liefern, aus denen sich, trotz beschränkter Zahl, einwandfreie Werte der Hauptbrechungsindizes ermitteln ließen.

## Morphologischer Teil

### 1. Züchtung des Untersuchungsmaterials

Unter der Kapelle des Mineralogischen Institutes wurden andert-halb Jahre hindurch fast ununterbrochen Kupfervitriolkristalle ge-züchtet. Es geschah in leichtem Luftzug bei Zimmertemperatur. Diese betrug im Mittel gegen 20°C, schwankte aber im Laufe der Monate mehrmals auf und ab und erreichte als extremste Grenzen des öftern 28° bzw. 12°C. Die Kristallisationsschalen von 7,5 cm Durchmesser und 4 cm Tiefe wurden etwa zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt. Die Lösung enthielt auf 100 g Wasser immer 26 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Ziemlich genau eine Woche nach dem Aufstellen bildeten sich, ohne vorherige Impfung, die ersten, von bloßem Auge gut wahrnehmbaren Kriställchen. Nachdem sie sich innerhalb weniger Stunden<sup>1</sup> zur gewünschten Größe von 4-7 mm Längs-ausdehnung entwickelt hatten, wurden sie mit einer hölzernen Pin-zette aus der Lösung gezogen, sofort zwischen Filtrierpapier sorgfältig getrocknet und in besonderen Schächtelchen gut verwahrt. Aus ge-wöhnlicher Mutterlauge gewonnen<sup>2</sup>, bilden sie den Bestand der weiter-hin oft erwähnten *Erstausscheidungen aus reiner Lösung*.

Trotz aller Vorsicht, mit der die Kriställchen aus der Lösung ge-nommen wurden, setzte sich wegen der erfolgten Störung schon nach einer Viertelstunde eine zusammenhängende Kruste feinsten Ausschei-dungen am Gefäßboden ab. Diese hinderte die weitere Ausbildung brauchbarer Individuen und wurde darum durch Nachgießen einer hin-reichenden, aber nicht abgemessenen Menge reinen Wassers aufgelöst. Die ziemlich verdünnte Lösung wurde filtriert und zu neuer Kristalli-sation angesetzt. Die nach und nach ausgeschiedenen Kristalle wurden von den erstgewonnenen gesondert aufbewahrt und bilden die Gruppe der *Zweitkristallisationen aus reiner Lösung*. Bei späteren Züchtungs-

<sup>1</sup> Zuweilen verlief das Wachstum — vielleicht infolge größerer Luftfechtig-keit — beträchtlich langsamer ; die in Betracht fallenden atmosphärischen Fak-toren wurden jedoch nicht gemessen.

<sup>2</sup> Verwachsungen, die sich hier und auch sonst einstellten, können nicht als Zwillingsbildungen gelten. An 12 der schönsten Zweierverwachsungen wurden sorgfältige Winkelmessungen durchgeführt. Dreimal zeigten sich gewisse *An-näherungen* an die von BOERIS gefundenen Gesetzmäßigkeiten (1, 419) ; sie sind jedoch als bloße Zufälligkeit zu werten.



versuchen wurden zur Verhütung der störenden Bodenkruste nach jeder Kristallentnahme die wegen ungünstiger Ausbildung in der Lösung zurückgelassenen Individuen durch Wasserzugabe sofort wieder aufgelöst.

Neben diesen Kristallisationen her wurde versucht, den bekannten und erfahrungsgemäß recht stabilen Habitus der Vitriolkristalle durch geeignete Lösungsgenossen zu verändern. Substanzen, die mit der Mutterlauge Reaktionen eingehen, wurden außer acht gelassen, und solche, die mit dem Kupfersulfat Doppelsalze bilden oder dessen Kristallwassergehalt beeinflussen, nur mit großer Umsicht gebraucht.

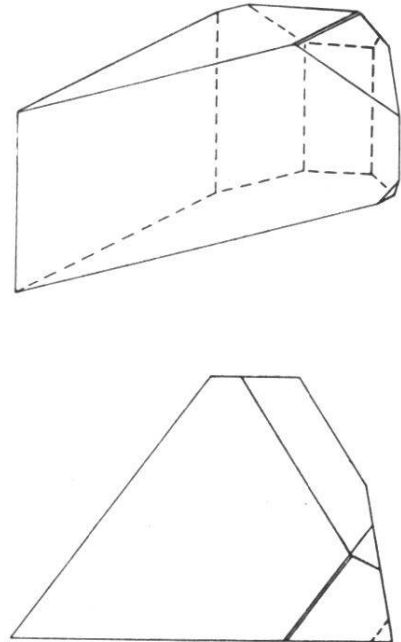
Zunächst wurden vier *Versuchsreihen mit Natriumchlorid* angestellt, wobei zu 26 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 100 g Wasser je 0.5 g, 1 g, 1.5 g und 2 g NaCl hinzugefügt und die erhaltenen Mischungen durch Verdunstung bei Zimmertemperatur zur Kristallausscheidung gebracht wurden. Nachträglich wurden die Versuche erweitert und Vitriolkristalle aus Lösungen mit 4 g und 8 g NaCl gezogen. Wegen der Dampfdrucker-niedrigung ließ die spontane Kristallbildung in den einzelnen Schalen umso länger auf sich warten, je größer die NaCl-Konzentration war. Zur vollständigen Ausmessung und zur zeichnerischen Verwertung (vgl. S. 57 ff.) gelangten jedoch nur Kristalle aus den Lösungen mit 0.5 g, 1 g und 2 g NaCl. An den Cu-Vitriolkristallen, die Mutterlauge mit anderen NaCl-Konzentrationen entstammen, wurde zwar die Formenkombination ermittelt, die Habitusänderung aber nur insoweit verfolgt, als sie sich durch qualitative Prüfung der Flächengröße erkennen ließ.

Als *zweiter Lösungsgenosse* wurde *Natriumnitrat* gewählt, und zwar in gleichen Konzentrationen wie anfänglich mit dem Na-Chlorid. Da die mikroskopische Ausmessung und zeichnerische Darstellung einiger Individuen keine von der NaCl-Beeinflussung merklich abweichende Gestaltsveränderung aufzeigte, wurde wegen des großen Zeitaufwandes auf die weitere Durcharbeitung dieser Kristallisationsreihen verzichtet. Auch von der Benutzung anderer Na-Salze wurde abgesehen, weil die Erwartung, sie könnten den Flächenkomplex der Cu-Vitriolkristalle in neuer Art beeinflussen, durch die gemachte Erfahrung an Wahrscheinlichkeit stark verloren hatte.

Durch eine ungewollte Verwechslung wurde die Aufmerksamkeit auf das *Kaliumnitrat* gelenkt, das als *Lösungsgenosse* einen größeren Erfolg versprach. Als es der üblichen Vitriollösung zufälligerweise

in einer Konzentration von 4 g beigefügt war, bildete sich zuerst das durch Habitus und Farbe stark von den Kupfervitriolkristallen abweichende Doppelsalz  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (1,529). Nachdem eine größere Menge des Doppelsalzes ausgefallen war, erschienen mit ihm Kristalle, die zwar genau die Farbe des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  hatten, aber dem

*Fig. 1.* Verzerrter, nach der Basis tafeliger Kupfervitriolkristall aus einer Lösung mit 3 g  $\text{KNO}_3$  (Nr. 31 von Tab. 10). Aufriß auf 110 projiziert. Entwickelte Formen (abgeteilt nach den drei Zonen  $[1\bar{1}0]$ ,  $[100]$  und  $[101]$ , immer rechts beginnend): 110,  $0\bar{1}0$ ,  $1\bar{1}0$ ,  $1\bar{2}0$ — $021$ ,  $011$ ,  $001$ ,  $02\bar{1}$ — $\bar{1}21$ ,  $\bar{1}11$ . Hier- von sind nur 110 und 001 mit zwei Flächen entwickelt.



Habitus nach davon ganz verschieden waren (Fig. 1). Die Überzeugung, es könnte sich gleichwohl um Vitriolkristalle handeln, veranlaßte genauere Winkelmessungen an mehreren Individuen und führte zu Werten, die mit Groths Daten für  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  völlig übereinstimmen.

Zur weiteren Abklärung der überraschenden Beobachtung wurde versucht,  $\text{KNO}_3$  der Vitriollösung in so geringer Menge beizumischen, daß sie zur Ausfällung des Doppelsalzes nicht mehr ausreichte. Es wurden zwei Schalen mit der üblichen Lösung (26 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 100 g Wasser) angesetzt und der einen 0.5 g, der anderen 1.5 g  $\text{KNO}_3$  beigefügt. Die Kristallisation zeigte einen vollen Erfolg. Aus der ersten Schale mit 0.5 g  $\text{KNO}_3$  ließen sich zunächst einige Kristalle des gewöhnlichen, nach der c-Achse gestreckten Typus gewinnen. An den weiteren Ausscheidungen konnten dann Habitusänderungen festgestellt werden, die in lückenloser Reihe zu jener ungewohnten Gestalt überleiten, die bei der oben erwähnten zufälligen Beobachtung so große Überraschung erregt hatte. Die Kristalle aus der Schale mit 1.5 g  $\text{KNO}_3$  zeigten schon vom ersten Ausfallen an diesen neuen Typus.

Bis zum Auftreten des Doppelsalzes — bald nach Gewinnung von ca. 14 g Kupfervitriol — machte er nur ganz geringe Änderungen durch.

Die jeweilige Konzentration des Lösungsgenossen in der Mutterlauge genau anzugeben, ist nicht leicht. Die Kristalle bilden sich ja nicht einzeln nacheinander, sondern oft in großer Zahl miteinander. Auch ändert sich die Konzentration für ein und denselben Kristall von Anfang bis Ende seines Wachstums. So läßt sich das vorhandene Konzentrationsverhältnis bloß für eine beschränkte Menge gebildeter Kristalle angenähert abschätzen, indem die herausgezogenen Individuen abgewogen und die in der Lösung zurückgelassenen ins Gewicht eingerechnet werden. Praktisch hat aber die genaue Konzentrationsangabe für die Cu-Vitriolkristalle aus Lösungen mit NaCl als Beigabe keine allzu große Bedeutung. Denn nach Tab. 8a entsprechen den Kristallisationen aus Laugen, deren NaCl-Konzentration von der einen zur andern gerade auf das Doppelte anwächst, nur geringe Änderungen im Habitusbild. Um so eher darf im Einzelversuch vom Konzentrationswechsel abgesehen werden, da von den ursprünglich in der Lösung enthaltenen 26 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  durch die Kristallgewinnung nie mehr als 6-9 g in Wegfall kamen.

## 2. Die Formen und Kombinationen des Kupfervitriols

Wegen der außerordentlichen Schiefwinkeligkeit des Cu-Vitriols sind verschiedene Aufstellungen versucht worden. Den folgenden Darlegungen liegt das Barker-Grothsche Achsenkreuz zugrunde (1,419).

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,5721 : 1 : 0,5554 \\ \alpha &= 82^\circ 05' \quad \beta = 107^\circ 08' \quad \gamma = 102^\circ 41' \end{aligned}$$

Im ganzen wurden 288 Kristalle auf ihre Formenmannigfaltigkeit einläßlich untersucht. Zu Beginn der Arbeit wurden zahlreiche goniometrische Messungen durchgeführt. Bald aber gelang die Deutung des mikroskopisch vergrößerten Kriställchens durch bloßen Vergleich mit den Figuren der Chemischen Kristallographie; Zweifel, die sich etwa einstellten, wurden stets goniometrisch behoben.

Die Kupfervitriolkristalle sind nicht besonders flächenreich. V. GOLDSCHMIDT, der die stark angewachsene Literatur sorgfältig ausgeschöpft hat, nennt im Textband V des Atlas nur zwei Dutzend Formen. Von diesen wurden einige erst in jüngerer Zeit gefunden; für andere

fehlen bildliche Veranschaulichungen im Figurenband (vgl. S. 40). GROTH selber erwähnt 18 Formen<sup>1</sup>, belegt aber durch seine Zeichnungen nur 13 (a, b, c, m, q, t,  $\kappa$ ,  $\mu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $\omega$ ).

An den 288 genau untersuchten Kristallen wurden ebenfalls 18 Formen gefunden : a (100), b (010), c (001), m (110), q (011), t (021),  $\zeta$  ( $\bar{1}31$ ),  $\kappa$  ( $0\bar{1}1$ ),  $\lambda$  ( $1\bar{2}0$ ),  $\mu$  ( $1\bar{1}0$ ),  $\xi$  ( $\bar{1}21$ ),  $\rho$  ( $1\bar{2}1$ ),  $\sigma$  ( $12\bar{1}$ ),  $\tau$  ( $02\bar{1}$ ),  $\varphi$  ( $10\bar{1}$ ),  $\chi$  ( $\bar{2}11$ ),  $\psi$  ( $1\bar{3}1$ ),  $\omega$  ( $\bar{1}11$ ). Von diesen Formen stimmen 15 mit der Grothschen Reihe überein ; l (120),  $\nu$  ( $2\bar{1}0$ ) und  $\pi$  ( $1\bar{3}0$ ) wurden aber nie festgestellt ; dafür konnten drei bei GROTH fehlende Formen gesichert werden, nämlich  $\rho$ ,  $\varphi$  und  $\chi$ .  $\varphi$  ( $10\bar{1}$ ) findet sich in der Goldschmidtschen Liste als Nr. 18 und wurde an 8 neuen Kristallen als schmale, langgezogene, den Zonen  $[100 : 00\bar{1}]$  und  $[0\bar{1}\bar{1} : 110]$  angehörige Fläche bestimmt. An zwei zusammengewachsenen Kristallen trat  $\rho$  ( $1\bar{2}1$ ) mit mittelgroßer, aber ziemlich rauher Fläche auf, die durch die Zonen  $[0\bar{2}1 : 100]$ ,  $[1\bar{1}0 : 0\bar{1}1]$  und  $[1\bar{2}0 : 001]$  mit den übrigen Flächen verknüpft ist. Die dritte Form,  $\chi$  ( $\bar{2}11$ ), stellte sich nur einmal ein, aber mit einer großen, guten Fläche im Schnitt der Zonen  $[\bar{1}10 : 0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}00 : 011]$  und  $[\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}21]$ . Die Buchstaben  $\rho$  und  $\chi$  wurden so gewählt, daß sie mit keinem irgendwie gebrauchten Symbol in Konkurrenz treten. Für drei weitere festgestellte Flächen, die keiner der von GROTH genannten Formen entsprechen, ließen sich wegen der schlechten Ausbildung die Indizes nicht mit genügender Sicherheit angeben.

Die 18 bestimmbaren Formen, welche an den 288 untersuchten Kristallen gefunden wurden, vereinen sich zu 57 verschiedenen Kombinationen des Ranges 7-15 (Tab. 1). Im Durchschnitt stellt also jeder fünfte Kristall eine andere Kombination dar. Tab. 4 zeigt aber, daß fast die Hälfte aller Kristalle auf die drei Kombinationen 49, 39 und 25 entfällt und 30 Kristalle eine völlig einmalige Begrenzung aufweisen. Mit einer durchschnittlichen Formenzahl von 10,9 sind diese 57 Kombinationen schon ziemlich flächenreich. Im einzelnen setzen sich

3 2 7 11 13 11 5 4 1 Kombinationen

aus 7 8 9 10 11 12 13 14 15 Formen zusammen. Daß die drei am häufigsten wiederkehrenden Kombinationen mit 13, 12 und 11 Pinakoiden eine überdurchschnittliche Formenzahl haben, ist sicherlich beachtenswert.

<sup>1</sup> Anhangsweise (1,419) wird die an natürlichen Kristallen nachgewiesene Form 141 erwähnt ; bei GOLDSCHMIDT fehlt sie.

Tab. 1. Die Kombinationen des Kupfervitriols

Über die den Buchstaben zugehörigen Formenindizes vgl. Tab. 2

Lfd. Nr.	Nr. d. neuen Komb.	Nr. d. Atlas-Fig.	Kombination	Lfd. Nr.	Nr. d. neuen Komb.	Nr. d. Atlas-Fig.	Kombination
1		2,72	a m μ ω	39		40	a b m q t μ σ ω
2		21	b m μ ω	40		70	a b m t λ μ ξ ω
3		19	a b c m ω	41		6,79	a b m t μ ξ τ ω
4		3,65	a b m μ ω	42		44	a m q κ μ σ τ ω
5		23	a b m σ ω	43		42	a m q t κ μ τ ω
6		22	a c m μ ω	44	4		b m q t λ μ ξ ω
7		13,68	a m μ ξ ω	45	5		c m q t κ μ ξ ω
8		24	b m t ξ ω	46		45	a b c m κ μ σ τ ω
9		25	m q μ ξ ω	47	6		a b c m q κ λ μ ω
10		4	a b m λ μ ω	48	7		a b c m q t μ φ ω
11		77	a b m μ ξ ω	49		46	a b c m t μ σ τ ω
12		82	a b m μ π ω	50		10	a b m ζ κ μ σ τ ω
13		31	a b m σ τ ω	51		16,67	a b m λ μ ξ σ τ ω
14		18	a b m q μ ω	52		84	a b m μ ξ π σ τ ω
15		5	a b m t μ ω	53	8		a b m q κ μ ξ τ ω
16		29	a m μ ξ σ ω	54		48	a b m q κ μ σ τ ω
17		30	a m q μ ξ ω	55		47	a b m q t κ μ τ ω
18		26	a m q t μ ω	56		49	a b m q t μ ξ σ ω
19		27	a m t μ ξ ω	57		54	a b m q t μ ξ τ ω
20		75	b m t μ ξ ω	58		7	a b m t κ μ ξ τ ω
21		28	m λ μ ξ σ ω	59		50	a c m κ λ μ ξ τ ω
22	1		a b c m κ μ ω	60		52	a m q t μ ξ σ τ ω
23		33	a b c m μ τ ω	61		51	a m t κ λ μ ξ τ ω
24		37	a b c m t μ τ	62	9		b m q t κ λ μ ξ ω
25		78	a b m κ μ τ ω	63	10		c m q t κ λ μ ξ ω
26		35	a b m μ ξ σ ω	64	11		c m q t κ λ μ τ ω
27		17	a b m μ ξ υ ω	65	12		c m q t κ μ ξ τ ω
28		34	a b m μ σ τ ω	66		69	a b c m q t ζ κ μ ω
29	2		a b m q μ τ ω	67	13		a b c m q t κ λ μ ω
30		76	a b m q t μ ω	68	14		a b c m q t λ μ ξ ω
31		36	a b m t μ ξ ω	69		56,57	a b c m q t μ σ τ ω
32		43	a m q κ μ τ ω	70		11	a b m q ζ κ μ ξ τ ω
33		32	a m q t μ ξ ω	71	15		a b m q λ μ ξ σ τ ω
34	3		c m κ λ μ ξ ω	72		14	a b m q t ζ μ ξ π ω
35		71	a b c m q κ μ ω	73		12	a b m q t ζ μ σ τ ω
36		9	a b m ζ κ μ τ ω	74		58	a b m q t κ μ σ τ ω
37		41	a b m q μ σ τ ω	75	16	8,55	a b m q t λ μ ξ τ ω
38		38	a b m q t μ ξ ω	76	17		a b m t λ μ ξ σ τ ω
				77		53	a c m q t κ μ σ τ ω



Lfde Nr.	Nr. d. neuen Komb.	Nr. d. Atlas-Fig.	Kombination	Lfde Nr.	Nr. d. neuen Komb.	Nr. d. Atlas-Fig.	Kombination
78	18	59	a c m q t λ μ ξ τ ω	102	40		a b c m q t κ λ μ ξ φ ω
79	19		a m q t λ μ ξ σ τ ω	103	41		a b c m q t κ λ μ σ τ ω
80	20		b c m q t κ λ μ ξ ω	104	42		a b c m q t κ μ ξ σ τ ω
81	21		b c m q t λ μ ξ τ ω	105	43		a b c m q t λ μ ξ σ τ ω
82	22		b m q t κ λ μ ξ τ ω	106		73	a b l m q t κ λ μ ξ τ ω
83	23		c m q t κ λ μ ξ τ ω	107	44		a b m q t ζ λ μ ξ σ τ ω
84	24		a b c m q κ λ μ ξ τ ω	108	45		a b m q t κ λ μ ξ σ τ ω
85		62,66	a b c m q t ζ κ μ τ ω	109	46		a c m q t κ λ μ ξ σ τ ω
86	25		a b c m q t κ λ μ ξ ω	110	47		b c m q t κ λ μ ξ σ τ ω
87	26		a b c m q t κ λ μ σ ω	111	48		a b c m q t ζ λ μ ξ σ τ ω
88	27		a b c m q t κ λ μ τ ω	112	49		a b c m q t κ λ μ ξ σ τ ω
89	28		a b c m q t κ μ ξ φ ω	113	50	80	a b c m q t κ λ μ ξ τ ψ ω
90		15,74	a b c m q t κ μ ξ τ ω	114		83	a b c m q t κ μ ξ π σ τ ω
91	29		a b c m q t λ μ ξ σ ω	115	51		a b m q t ζ κ λ μ ξ σ τ ω
92	30		a b c m q t λ μ ξ τ ω	116	52		a b m q t κ λ μ ξ σ τ ψ ω
93	31	60	a b c m q t μ ξ σ τ ω	117	53	64	a b c m q t ζ κ λ μ ξ σ τ ω
94	32		a b m q t κ λ μ ξ τ ω	118		61	a b c m q t ζ κ μ ξ π σ τ ω
95	33		a b m q t λ μ ξ σ τ ω	119	54		a b c m q t κ λ μ ξ σ τ φ ω
96	34		a m q t κ λ μ ξ σ τ ω	120	55		a b c m q t κ λ μ ξ σ τ χ ω
97	35		b c m q t κ λ μ ξ τ ω	121	56		a b m q t ζ κ λ μ ξ σ τ ψ ω
98	36		b m q t κ λ μ ξ σ τ ω	122	57		a b c m q t κ λ μ ξ ρ σ τ ψ ω
99	37		a b c m q κ λ μ ξ σ τ ω	123		85	a b c d m o q t κ λ μ ξ σ τ ψ ω
100	38		a b c m q t κ λ μ ξ σ ω	124		81	a b m o' p q t ζ κ λ μ ξ σ φ ψ ω
101	39		a b c m q t κ λ μ ξ τ ω				

Nebst den 57 neubestimmten Kombinationen enthält Tab. 1 auch jene, die den Kupfervitriolzeichnungen in Goldschmidts Atlas eigen sind. Vier Figuren fielen hierbei außer Betracht : Fig. 1 als Hauysche Elementarzelle, Fig. 20 und 39 wegen Unbestimmbarkeit gewisser Flächen und Fig. 63 als Abbild eines bloßen Bruchstückes. Alles in allem verzeigt Tab. 1 volle 124 verschiedene Kombinationen. Sie sind fortlaufend numeriert (Lfde Nr.), zu Gruppen von gleicher Formen- zahl zusammengenommen und in jeder Gruppe lexikographisch ge- ordnet. Hierbei hat das griechische Alphabet nur für die Reihenfolge jener Komplexe ausschlaggebende Bedeutung, die in den lateinischen Buchstaben übereinstimmen (z. B. Lfde Nr. 4 und 5 oder Lfde Nr. 10 bis 13 usw.). Die rechts neben der laufenden Numerierung stehenden Zahlen 1-57 entsprechen den neugefundenen Kombinationen und wie- derholen sich in Tab. 4. Die dritte Kolonne verweist auf die ein- schlägigen Figuren des Atlas.

Als bedeutungsvolle Tatsachen läßt Tab. 1 sofort erkennen, 1. daß sich im Goldschmidtschen Atlas Kupfervitriolkombinationen der gleichen Formen nicht allzu oft wiederholen (Lfde Nr. 1, 4, 7, 41, 51, 69, 75, 85, 90), 2. daß von den 57 neuen Kombinationen nur 5 mit früher bekannten identisch sind (Lfde Nr. 75, 78, 93, 113, 117) und 3. daß die Atlaskombinationen im Mittel weniger Formen zählen als die im Freiburger Laboratorium gezogenen (8,3 Formen gegenüber 10,9).

Umfang und Reichhaltigkeit der Tab. 1 locken zur Berechnung der Persistenz aller an diesen Kombinationen beteiligten Formen. Es sind derer nur 25, da sich die Goldschmidtschen Formen f und d (entsprechend  $3\bar{1}0$  und  $2\bar{1}0$  der hier gebrauchten Symbolisierung) weder an den Atlasfiguren noch an den neuen Kristallen vorfinden und

Tab. 2. *Kombinationspersistenz und reelle Häufigkeit der Kupfervitriolformen*

Symbolisierung		A	G	S	Reelle	
Groth hkl	Goldschmidt h, k-l, l	Alle 124 Komb.	Die 72 Atlas- Komb.	Die 57 neuen Ko.	Flächenh. H der 288 Indiv.	
a	(100)	n (100)	84,7	93,1	75,4	89,9
b	(010)	r (010)	78,2	75,0	82,5	95,8
c	(001)	o ( $0\bar{1}1$ )	44,4	27,8	68,4	76,7
d	(201)	δ ( $2\bar{1}1$ )	0,8	1,4	—	—
l	(120)	l (120)	0,8	1,4	—	—
m	(110)	m (110)	100,0	100,0	100,0	100,0
o	( $11\bar{1}$ )	ε ( $12\bar{1}$ )	0,8	1,4	—	—
o'	( $1\bar{1}1$ )	— ( $121$ )	0,8	1,4	—	—
p	(140)	N (140)	0,8	1,4	—	—
q	(011)	k (001)	69,4	51,4	94,7	99,0
t	(021)	v (011)	66,9	54,2	86,0	96,2
ζ	( $\bar{1}31$ )	x ( $\bar{1}21$ )	11,3	13,9	8,8	5,2
κ	( $0\bar{1}1$ )	q ( $02\bar{1}$ )	51,6	36,1	70,2	83,3
λ	( $1\bar{2}0$ )	h ( $1\bar{2}0$ )	46,0	18,1	84,2	96,9
μ	( $1\bar{1}0$ )	c ( $1\bar{1}0$ )	96,8	94,4	100,0	100,0
ξ	( $\bar{1}21$ )	s ( $\bar{1}11$ )	64,5	51,7	84,2	96,5
π	( $1\bar{3}0$ )	a ( $1\bar{3}0$ )	4,0	7,0	—	—
ρ	( $1\bar{2}1$ )	— ( $131$ )	0,8	—	1,8	0,3
σ	( $12\bar{1}$ )	z ( $13\bar{1}$ )	41,9	37,5	47,4	58,3
τ	( $02\bar{1}$ )	w ( $03\bar{1}$ )	59,7	54,2	70,2	78,1
υ	(210)	t (210)	0,8	1,4	—	—
φ	( $\bar{1}01$ )	φ ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	4,0	1,4	7,0	2,8
χ	(211)	— ( $201$ )	0,8	—	1,8	0,3
ψ	( $1\bar{3}1$ )	g ( $1\bar{4}1$ )	4,8	4,2	7,0	1,7
ω	( $\bar{1}11$ )	p ( $\bar{1}01$ )	99,2	98,6	100,0	100,0



— von  $\rho$  und  $\chi$  natürlich ganz abgesehen — die durch Rosickys Fig. 81 (Tab. 1, Lfde Nr. 124) ausgewiesene Form  $o'$  (1 $\bar{1}$ 1) im Textband nicht aufgenommen ist. Alle diese 25 Formen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Persistenzen selber sind unter dreifacher Voraussetzung berechnet worden: einmal für die Gesamtheit aller 124 Kombinationen (A), sodann gesondert für die 72 Kombinationen des Atlas (G) und schließlich für die 57 des neuen Materials (S). Die Eigenart des letztern kommt durch die auffallenden Unterschiede der G- und S-Zahlen trefflich zum Ausdruck. Für die 16 Formen, welche G- und S-Persistenzen haben, sind nur zwei G-Werte größer als die S-Werte (100 und 131); für die 14 übrigen Fälle sind die S-Persistenzen im Mittel um 18,1 Einheiten größer als die G-Persistenzen. Begreiflich, denn die Anzahl der hochpersistenten Formen in der S-Gruppe ist gut doppelt so groß als in der G-Gruppe, und das hier neu studierte Material reiht die an den Atlasfiguren stark zurücktretenden Formen  $c$  und  $\lambda$  mit einem Persistenzunterschied von über 40 Einheiten unter die wichtigsten Formen ein.

In Nigglicher Bewertung ergibt sich, nach abnehmender Persistenz geordnet, die kleine Tab. 3. Die tiefgreifenden Unterschiede der Gruppen A, G und S springen sofort in die Augen.

Tab. 3. Die Nigglichen Persistenzgrade der Kupfervitriolformen

	A (25 Formen)	G (23 Formen)	S (18 Formen)
Leitformen	$m \omega \mu a b$	$m \omega \mu a b$	$m \omega \mu q t \lambda \xi b a \kappa \tau$
Nebenleitformen	$q t \xi \tau \kappa \lambda c \sigma$	$t \tau q \xi$	$c \sigma$
Spezialformen	—	$\kappa \sigma c$	—
Ergänzungsf.	$\zeta$	$\lambda \zeta$	—
Individuelle F.	$\phi \psi \pi d l o o' p \rho \upsilon \chi$	$\pi \psi d l o o' p \upsilon \phi$	$\zeta \phi \psi \rho \chi$

Die Kombinationspersistenzen entsprechen kaum je der wirklichen Häufigkeit, mit der die Formen einer gegebenen Substanz in die Erscheinung treten. Dafür wäre nicht nur eine außerordentlich große Menge genau gedeuteter Kristalle notwendig, sondern es müßten auch die Bildungsbedingungen berücksichtigt werden. Die 288 Individuen, um die es hier geht, reichen dafür nicht aus. Aber ihre Zahl übertrifft die übliche Untersuchungsmenge immerhin derart, daß eine erste Annäherung an die reelle Häufigkeit erhofft werden darf. In diesem Sinne wurden die %-Werte H der Tab. 2 errechnet. Sie sind fast durchwegs



Komb. Nr.	Form. Zahl	Reine Lösung		Lösung mit NaCl					Lösung mit KNO <sub>3</sub>		Summe d. Individ.
		Erstbild.	Zweitbild.	0.5 g	1 g	2 g	4 g	8 g	0.5-0.7 g	1.5-3 g	
18	10	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1
19	»	.	.	.	.	1	.	.	.	.	1
20	»	.	.	.	.	.	.	2	.	.	2
21	»	.	.	.	.	.	1	2	.	1	4
22	»	.	.	.	.	.	.	6	.	.	6
23	»	.	.	.	.	.	.	2	.	.	2
24	11	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1
25	»	.	.	.	.	.	4	.	5	18	27
26	»	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1
27	»	.	.	.	.	2	.	.	.	.	2
28	»	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1
29	»	.	.	.	.	.	1	.	1	.	2
30	»	.	.	2	.	.	.	.	1	4	7
31	»	.	.	.	.	.	1	.	.	.	1
32	»	1	2	.	.	.	.	.	.	.	3
33	»	3	5	.	.	1	.	.	.	.	9
34	»	1	.	.	.	.	.	.	.	.	1
35	»	.	.	.	.	.	.	3	.	.	3
36	»	.	.	.	.	.	.	1	.	.	1
37	12	.	.	.	.	2	.	.	.	.	2
38	»	.	.	.	.	.	.	.	4	6	10
39	12	.	.	6	5	2	7	3	3	5	31
40	»	.	.	.	.	.	.	.	.	5	5
41	»	.	.	.	.	1	.	.	.	.	1
42	»	.	.	.	.	.	.	.	1	.	1
43	»	.	.	.	1	1	2	.	1	.	5
44	»	1	.	.	.	.	.	.	.	.	1
45	»	14	8	1	.	.	.	.	.	.	23
46	»	.	.	.	.	.	.	.	1	.	1
47	»	.	.	.	.	.	1	1	.	.	2
48	13	.	.	1	.	.	.	.	.	.	1
49	»	.	.	14	17	13	16	.	19	4	83
50	»	.	.	1	.	.	.	.	.	.	1
51	»	5	.	.	.	.	.	.	.	.	5
52	»	2	.	.	.	.	.	.	.	.	2
53	14	.	.	6	1	.	.	.	.	.	7
54	»	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1
55	»	.	.	.	.	.	.	.	1	.	1
56	»	1	.	.	.	.	.	.	.	.	1
57	15	.	.	1	.	.	.	.	.	.	1
Summe d. Ind.	34	17	32	24	23	36	31	37	54	288	

kennbar. Anders aber als die Kombinationen scheinen bestimmte Formen von den Lösungsbedingungen recht unabhängig zu sein. Nach den H-Werten der Tab. 2 finden sich m,  $\mu$  und  $\omega$  an allen Individuen, und b, q, t,  $\lambda$ ,  $\xi$  fehlen nur an ganz vereinzelt. Im eigentlichen Sinne lösungsbedingt sind, wie Tab. 6 beweist, nur a, c,  $\sigma$ ,  $\tau$ .

An den Bildungen *aus reiner Lösung* wurde, im Unterschied zu den Kristallisationen aus Laugen mit Lösungsgenossen, die Basisfläche nie gefunden (Tab. 6). Dieselbe scheint sich unter gewöhnlichen Bedingungen überhaupt nicht zu bilden. Sie fehlt darum fast durchwegs an den einfachen Typen der Goldschmidtschen Figuren und wird von der Grothschen Winkeltabelle durch keine Messung belegt. Die seltenen Formen  $\zeta$  und  $\psi$  wurden nur an den Erst-, nicht aber an den Zweitausscheidungen aus reiner Lösung beobachtet. Jene sind überhaupt bezüglich Kombinationen etwas abwechslungsreicher als die letzteren, deren 4 beobachtete Flächenkomplexe ohnehin unter den 11 der erstkristallisierten wiederkehren (Tab. 4). Die Zwölferkombination 45, die an nahezu der Hälfte aller Individuen beider hierher gehöriger Gruppen beobachtet wurde (41,2 %, bzw. 47,1 %), kann für die Kristalle aus reiner Lösung gewissermaßen als typisch gelten, da sie nur noch einmal aus der 0.5 g NaCl-Lösung gewonnen wurde.

An den *Kristallen*, die sich unter dem Einfluß *verschiedener NaCl-Konzentrationen* gebildet haben, nimmt die Zahl verschiedener Kombinationstypen mit wachsendem NaCl-Gehalt, trotz einiger Schwankungen, deutlich zu, während sich umgekehrt die mittlere Formenzahl je Kombination stetig vermindert. Das besagt die aus Tab. 4 hergeleitete Tab. 5 mit aller Deutlichkeit. Doch ermöglicht erstere noch einige wichtige Feststellungen. So zeigen die aus Mutterlaugen mit NaCl-Zusätzen von 0.5-4 g gewonnenen Kristalle in etwas mehr als der Hälfte aller Fälle die 13-formige Kombination 49. Keine andere Kombination stellt sich bei diesen Lösungsbedingungen auch

Tab. 5. *Gegensätzliches Verhalten von Zahl und Formenreichtum der Kombinationen bei wachsender Konzentration des Lösungsgenossen*

	Lösung NaCl-haltig					L. KNO <sub>3</sub> -haltig	
	0.5 g	1 g	2 g	4 g	8 g	0.5-0.7 g	1.5-3.0 g
Gewicht d. Lösungsgen.	0.5 g	1 g	2 g	4 g	8 g	0.5-0.7 g	1.5-3.0 g
Individuenzahl	32	24	23	36	31	37	54
Zahl d. Kombinationen	8	4	8	11	17	10	16
Z. d. Individuen je Komb.	4	6	2,9	3,3	1,8	3,7	3,4
Mittl. Formenzahl d. Kr.	12,9	12,8	12,3	11,2	9,8	12,3	9,3

nur angenähert so häufig ein. Nr. 49 könnte daher als spezifisch gelten für die NaCl-Gruppe, wenn sie nicht in der 8 g-Gruppe völlig fehlte und mehr als die Hälfte der Kombinationen aus der Lösung mit wenig KNO<sub>3</sub> ausmachte. Von der bei den Kristallisationen aus reiner Lösung genannten Kombination 45 unterscheidet sie sich bloß durch das Hinzutreten der Basisfläche. In der fünften NaCl-Gruppe sticht keine Kombination besonders hervor;  $\frac{2}{7}$  aller Kombinationen, die sich bloß aus einer Lösung bilden, gehören hierher. Nr. 22 findet sich zwar am häufigsten, erscheint aber nur an 19,4 % der untersuchten Individuen. Die Persistenz mehrerer Flächen nimmt überhaupt mit wachsendem NaCl-Gehalt der Lösung auffallend ab. Am stärksten beschlägt dieser Rückgang a, c und  $\tau$  (Tab. 6). a (100) konnte nur an 5 Exemplaren der fünften NaCl-Gruppe gefunden werden und war überdies bloß an zwei dieser Individuen mit der vorderen und hinteren Fläche entwickelt. Schon an den Kristallen aus der vierten NaCl-haltigen Lösung ist eine solche Rückbildung von 100 bemerkbar, wiewohl sie zahlenmäßig kaum hervortritt. Aber von den 34 Individuen zeigen 11 das Pinakoid a nur je mit einer Fläche gebildet.

Tab. 6. Reelle Flächenhäufigkeit unter verschiedenen Lösungsbedingungen

	Reine Lösung			NaCl-Zusatz						KNO <sub>3</sub> -Zusatz		
	Erstbild.	Zweitbild.	%	0.5 g	1 g	2 g	4 g	8 g	%	0.5 g	1.5 g	%
a	34	17	100,0	32	24	23	34	5	60,3	37	53	98,9
b	33	17	98,0	32	24	22	36	23	93,8	36	53	97,8
c	—	—	—	31	24	21	34	20	89,0	37	54	100,0
m	34	17	100,0	32	24	23	36	31	100,0	37	54	100,0
q	33	17	98,0	32	24	23	36	29	98,6	37	54	100,0
t	31	17	94,1	32	24	21	35	28	95,9	37	52	97,8
$\zeta$	7	—	13,7	7	1	—	—	—	5,5	—	—	—
$\kappa$	24	10	66,7	29	23	20	28	28	87,7	34	44	85,7
$\lambda$	34	17	100,0	32	24	23	34	27	95,9	36	52	96,7
$\mu$	34	17	100,0	32	24	23	36	31	100,0	37	54	100,0
$\xi$	34	17	100,0	32	24	20	35	29	95,9	37	50	95,6
$\rho$	—	—	—	1	—	—	—	—	0,7	—	—	—
$\sigma$	31	13	86,3	23	19	19	21	2	57,5	28	12	44,0
$\tau$	34	17	100,0	32	24	23	30	21	89,0	27	17	48,4
$\varphi$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	8,8
$\chi$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1,1
$\psi$	3	—	5,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\omega$	34	17	100,0	32	24	23	36	31	100,0	37	54	100,0
Indiv.	34	17	51	32	24	23	36	31	146	37	54	91

Auch die *Kristalle aus den  $KNO_3$ -haltigen Mutterlaugen* zeigen mit steigender Konzentration des Lösungsgenossen eine leichte Zunahme des Kombinationenreichtums und eine Abnahme der durchschnittlichen Formenzahl je Kombination (Tab. 5). Die Kombination 49, welche in der 0.5 g-Kolonnie am öftesten wiederkehrt, wird in der 1.5 g-Kolonnie durch die Auftretenszahlen der Nr. 25 und 38-40 übertroffen (Tab. 4). Die Pinakoide  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\lambda$  unterliegen, im Gegensatz zu den Cu-Vitriolkristallisationen aus NaCl-haltigen Laugen, durch die wachsende  $KNO_3$ -Konzentration nur noch zufälligen Schwankungen. Der Persistenzrückgang von  $\sigma$  und  $\tau$  geht aber weiter und hat für  $\sigma$  abermals größeres Ausmaß als für  $\tau$  (Tab. 6).

#### 4. Zentraldistanz und Größe der wichtigsten Flächen

Die Kombinationspersistenzen orientieren unter bestimmten Voraussetzungen über die Auftretenshäufigkeit einer Form, geben aber keinen Aufschluß über den Größenanteil, der einer Fazette an der wirklichen Oberflächengestaltung der Kristalle zukommt. Diese können ja bei gegebener Formenmannigfaltigkeit ihr Aussehen verschiedentlichst ändern, etwa von stengelig oder bipyramidal zu tafelig usw. Eindeutigkeit der Kristallbeschreibung muß also anders als durch bloße Persistenzwerte erzielt werden. Am bequemsten vielleicht durch Angabe der Zentraldistanzen sämtlicher Flächen. Bei idealer, zentrosymmetrischer Ausbildung lassen sich diese durch direkte Abstandsmessung der parallelen Flächen finden. Am gegebenen Material ließ sich aber — von aller Verzerrung abgesehen — diese Methode schon wegen der Kleinheit der Individuen nicht anwenden. Es mußte darum anders vorgegangen werden. Die Kristalle wurden zuerst mikroskopisch ausgemessen, hernach naturgetreu gezeichnet und schließlich auf die ideale Gestalt gebracht. Nachdem durch einfache Rechnung alle Flächen auf ein rechtwinkliges Achsenkreuz bezogen waren, ließen sich ihre Abstände vom Mittelpunkt nach der Hesseschen Formel leicht berechnen. Um vergleichbare Größen zu erhalten, wurden alle Distanzen auf gleiches Kristallvolumen bezogen.

##### a) Ausmessung und Zeichnung der Kristalle

Es wurden 31 Kristalle unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung ausgemessen. Benützt wurden nur ringsum entwickelte,



scharfkantige Exemplare. Sie sollten die durchschnittliche Habitusmannigfaltigkeit der verschiedenen Bildungsgruppen möglichst getreu widerspiegeln. Auch mußten sie sich mit einer Fläche — gewöhnlich 110 — und ihrer Gegenfläche genau auf den Objektträger legen lassen. Mit Hilfe eines Kreuzschlittens, an dem Größen von 0,05-30,0 mm direkt abzulesen waren, wurden die wirklichen oder projizierten Längen wie auch die Breiten oder Scheinbreiten aller Flächen der [001]-Zone ausgemessen und in einer Kristallskizze eingetragen — zuerst für die Vorderseite und, nach Umdrehung des Individuums, auch für die Rückseite. An sich hätte eine geringere Zahl Messungen ausgereicht. Die Überbestimmung erlaubte aber, Meßfehler und Ungenauigkeiten aufzufinden, zu verbessern und auszugleichen. Leider entsprachen lange nicht alle gezogenen Kristalle den gestellten Anforderungen. Es war aber in manchen Fällen möglich, wenigstens die Hauptzone [001] und die Abstände der einander parallel verlaufenden Schnittkanten von  $\bar{1}11 : 021 : 110 : 1\bar{1}\bar{1}$  oder von  $\bar{1}11 : 011 : 100 : 1\bar{1}\bar{1}$  auszumessen und für das Querschnittsbild und die Längserstreckung des Kristalls auszuwerten (vgl. S. 52 f.).

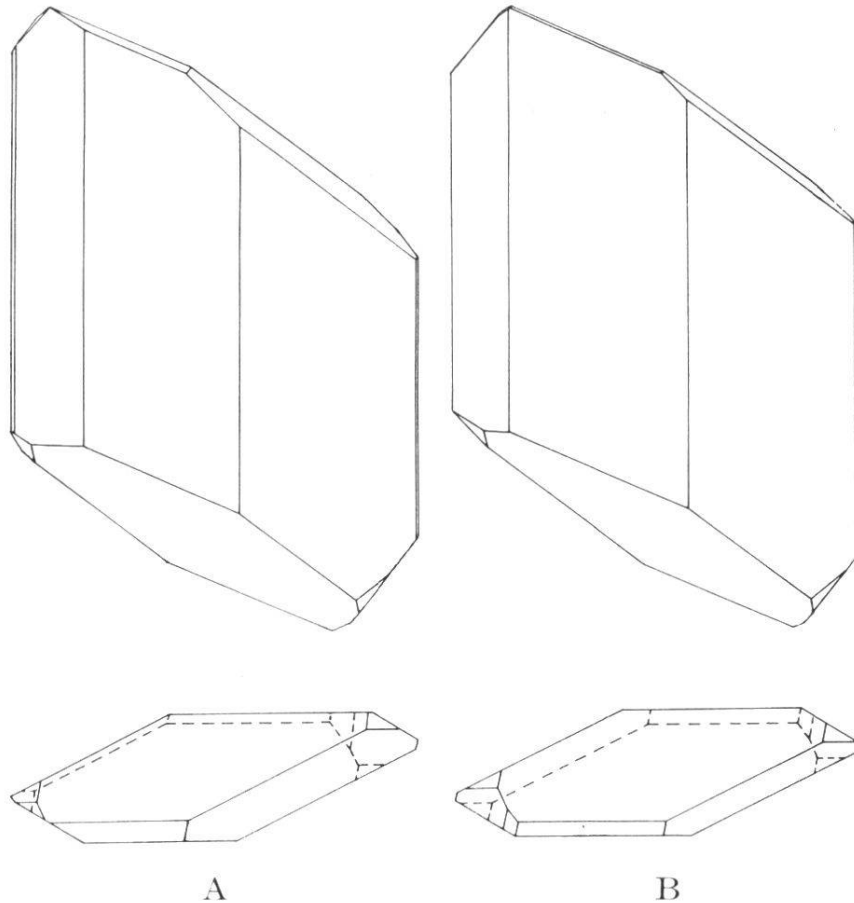
Aus den gemessenen Kantenlängen wurden in 20facher Vergrößerung und mit Verwendung der Auflagefläche als Projektionsebene der Aufriß des Kristalls und die beiden Kopfbilder nach der Zonenmethode gezeichnet. Zur leichteren und rascheren Durchführung dieser Aufgabe wurde das geeignet gedrehte Achsenkreuz gemäß den Angaben im Nigglishen Lehrbuch (7, 238 f.) ein für allemal auf Millimeterpapier konstruiert. Durch den Mittelpunkt wurden in Anlehnung an das Parkersche Verfahren die erforderlichen Kantenrichtungen gezogen. Es war dann ein leichtes, naturgetreue Bilder der 31 Kristalle zu bekommen. Nur allzu schmalflächige Formen gerieten hierbei in Wegfall, z. B.  $\lambda$  ( $1\bar{2}0$ ) in Fig. 2, B.

Da an diesen Kristallbildern weder der wirkliche noch der wahrscheinliche Keimpunkt zu erkennen war, wurden sie auf Idealgestalt umgezeichnet. Hierzu wurde vom Kopfbild ausgegangen, wobei für jede Vertikalfläche das Mittel der gegenüberliegenden, direkt meßbaren Breiten zur Darstellung kam<sup>1</sup>. Ähnlich wurden die Scheinbreiten der parallelen Endflächen gemittelt. Zumeist konnte hierzu

<sup>1</sup> Ist von einer Form nur eine Fläche entwickelt, so wird die Breite der beiden idealen Flächen gleich der halben Breite der am Kristall einzig vorhandenen Fläche.



von der reichbesetzten  $[100]$ -Zone ausgegangen werden. Die Schnittkanten der Flächen  $021$ ,  $011$ ,  $001$ ,  $0\bar{1}1$ ,  $0\bar{2}1$  am richtigen Orte einzutragen, war wirklich nicht schwierig; es genügte, von der Spur der  $010$ -Fläche auszugehen. Die hinteren Flächen  $\bar{1}21$ ,  $\bar{1}11$  und  $\bar{1}\bar{2}1$  schneiden



*Fig. 2.* Naturgetreues (A) und idealisiertes (B) Abbild eines Erstausscheidungskristalls aus reiner Lösung (Nr. 2 von Tab. 7a). Aufriß auf  $100$  projiziert.  $010$ ,  $110$ ,  $100$ ,  $1\bar{1}0$ ,  $1\bar{2}0$  —  $021$ ,  $011$ ,  $0\bar{1}1$ ,  $0\bar{2}1$  —  $\bar{1}21$ ,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}\bar{2}1$ . Von den Pinakoiden  $010$ ,  $1\bar{2}0$  und  $0\bar{1}1$  erscheint in A nur je eine Fläche. In B fiel  $1\bar{2}0$  deutlichshalber weg; darum ist  $010$  zu breit.

sich in Kanten, die im Kopfbild ebenfalls der  $a$ -Achse parallel sind. Sie ließen sich darum gleich behandeln wie die vorne gelegenen Endflächen. Öfters empfahl es sich aber, von ihren Schnittkanten mit den Vertikalflächen auszugehen und die zugeordneten Breiten abzutragen.

Die Aufrißzeichnung ergibt sich aus dem Kopfbild mit Leichtigkeit. Es ist nur nötig, eine  $[001]$ -Kante in richtiger Länge abzugrenzen. Hierzu wurde im allgemeinen der mittlere Abstand jener Kanten gewählt, in welchen sich einerseits  $110$  mit  $021$  und  $1\bar{1}\bar{1}$ , andererseits  $\bar{1}\bar{1}0$  mit  $0\bar{2}\bar{1}$  und  $\bar{1}11$  schneidet. Bei den nach  $001$  tafeligen Kristallen

wurde der Abstand der von 110 mit 001 und 00 $\bar{1}$  gebildeten Schnittlinien genommen. Mit der Festlegung dieses einen Kantenpaares sind alle anderen Endbegrenzungen in ihrer Lage vollständig bestimmt. Durch das Umzeichnen, welches etwa im Falle der Fig. 1 das Aussehen des Kristalls beträchtlich zu ändern vermag, entsteht eine zentrosymmetrische Figur, deren Mittelpunkt O im Schnitt aller Geraden liegt, die je zwei gleichwertige Punkte miteinander verbinden.

*b) Zentraldistanz der Flächen*

Der Mittelpunktsabstand aller Flächen der [001]-Zone kann im Kopfbild direkt gemessen werden. Zur Bestimmung der Endflächenabstände wird am besten von der Hesseschen Normalform der Gleichung einer jeden Kristallfläche ausgegangen. Hierbei werden die Ebenen des Kupfervitriols auf ein rechtwinkliges Achsenkreuz bezogen, dessen Einheitsrichtungen x, y, z so orientiert sind, daß z mit c zusammenfällt, x aber die nach außen gerichtete Normale des vorderen Pinakoides ist ; y kommt dann in diese 100-Ebene zu liegen und soll nach rechts gerichtet sein. Einfache Rechnungen ordnen der Fläche hkl allgemein die Gleichung

$$\begin{aligned} Ax + By + Cz = (1,86274 h + 0,19443 k + 0,51705 l) x \\ + (1,00963 k - 0,25038 l) y + 1,8005 l z = K \end{aligned}$$

zu. Die Konstante K ist für jede Ebene eigens zu bestimmen — am bequemsten durch Einsetzen der Koordinaten eines ihrer Eckpunkte. Dazu wird der Mittelpunkt O des Kopfbildes genau zur Deckung gebracht mit dem Nullpunkt eines auf Millimeterpapier vorgezeichneten rechtwinkligen Achsenkreuzes, das derart zu drehen ist, daß die 100-Fläche genau der y-Achse parallel geht. Von irgendeinem passenden Eckpunkt jener Fläche, deren Distanz vom Zentrum zu bestimmen ist, lassen sich die x- und y-Koordinate auf dem Millimeterpapier nach Größe und Vorzeichen direkt ablesen. Die z-Koordinate wird in analoger Weise aus der Aufrißzeichnung gefunden, wenn ihr Zentrum wieder mit dem Nullpunkt des auf Millimeterpapier vorgezeichneten rechtwinkligen Koordinatensystems in solcher Lage zusammengebracht wird, daß die [001]-Richtung der z-Achse genau parallel ist. Ist K bestimmt, so berechnet sich die gesuchte Zentraldistanz d nach der bekannten Formel

$$d = K : \sqrt{A^2 + B^2 + C^2}$$

Um für die Kristalle unterschiedlicher Größe vergleichbare Werte zu erhalten, sind die errechneten Zentraldistanzen auf eine passende Einheit zu beziehen. Als solche eignet sich der Radius  $R$  jener Kugel, die mit dem Volumen der untersuchten Kristalle inhaltsgleich ist. Er wird nach der Formel

$$4\pi R^3 = 3 \cdot \text{Kristallvolumen}$$

leicht gefunden. Die in Tab. 7a, 8a und 10 zusammengestellten Werte  $d/R$  messen also jene Strecke, welche  $hkl$  vom Keimpunkt weg durchwandert, während der Kristall zum Einheitsvolumen heranwächst.

Das Kristallvolumen könnte durch die Gewichtsverminderung ermittelt werden, die der Kristall beim Eintauchen in eine Flüssigkeit von bekanntem spez. Gewichte (z. B. Öl) erleidet. Von dieser physikalischen Methode mußte jedoch Abstand genommen werden, weil infolge unvollkommener Benetzung, Eckenbeschädigungen usw. die Fehler zu groß würden und die Kristalle selber für weitere Messungen nicht mehr brauchbar wären. Darum wurde das Volumen aus den gezeichneten Idealbildern rechnerisch ermittelt. Weil die  $xy$ -Ebene den idealisierten Kristall genau halbiert, braucht nur die eine Hälfte für die Berechnung berücksichtigt zu werden. Das Kopfbild wurde in Dreiecke aufgeteilt. Jedes ist Grundfläche  $G$  eines dreiseitigen, geraden, aber schief abgeschnittenen Prismas, dessen Volumen  $V$  sich nach der Formel  $3V = G(h_1 + h_2 + h_3)$  unschwer findet.  $h_1, h_2, h_3$  können — wie S. 49 für die Bestimmung der  $z$ -Koordinate eines Punktes dargetan ist — der Aufrißzeichnung direkt entnommen werden. Da die Fazetten des Kopfbildes zumeist unregelmäßige  $n$ -Ecke sind und demgemäß je  $n - 2$  Dreiecke liefern, waren zu jedem Kristallbild 20-25 Einzelprismen auszumessen und zu berechnen. Das Gesamtvolumen des Kristalls ist natürlich gleich der doppelten Summe aller in vorstehender Art ermittelten Teilvolumina.

Für die 31 unter verschiedensten Bedingungen gewonnenen Kristalle wurden im allgemeinen je 13 Flächenabstände berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 7a, 8a und 10 übersichtlich zusammengestellt. Da sie dem vergleichenden Habitusstudium des Kupfervitriols als Grundlage dienen (vgl. S. 53 ff.), sollen sie hier nicht weiter besprochen werden. Gleichwohl sei es gestattet, die gute Übereinstimmung der vielen Zahlen hervorzuheben, welche für einen gegebenen Lösungszustand das Wachstum der wichtigsten Flächen charakterisieren. Individuelle

Unterschiede fehlen selbstverständlich nicht : sie erreichen sogar hin und wieder recht ansehnliche Beträge, übersteigen aber im Mittel wohl kaum 20 % der niedrigsten in Betracht fallenden Zentraldistanz. Die Gruppenmittel verbürgen deshalb, trotz beschränkter Individuenzahl, eine gewisse Sicherheit und lassen den durch die Lösungsgenossen bedingten Habituswechsel leicht überblicken. Die Zentraldistanzen fehlender Flächen (z. B. des Basispinakoids an den Kristallisationen aus reiner Lösung) besagen, wie weit sich diese Ebenen dem Keimpunkt nähern dürften, ohne am Kristall Fazetten zu erzeugen. Sie stellen also Minimalwerte dar, erlauben aber, den Einfluß verschiedener Lösungsumstände auf die Wachstumsgeschwindigkeit einer bestimmten Fläche abzuschätzen.

Wegen der Ausbildungsfehler, Verwachsungen usw. gibt es unter den Individuen einer Kristallisationsreihe zumeist nur wenige, welche die Zentraldistanzbestimmung in allen Teilen gestatten. Gerade darum mußte, vom großen Zeitaufwand abgesehen, die Untersuchung auf 31 Individuen eingeschränkt werden. Viel größer ist die Zahl der Kristalle, welche sich zur Ausmessung der [001]-Zone eignen. Da diese Messung ziemlich rasch durchzuführen ist, wurde sie an 32 weiteren Exemplaren vorgenommen. Natürlich konnten die zugehörigen Messungsergebnisse nicht mehr auf den Kugelradius  $R$  bezogen werden. Es mußte eine andere Einheit gewählt werden. Aus Analogiegründen lag es nahe, den Radius  $r$  jenes Kreises zugrunde zu legen, der mit dem zur  $c$ -Achse senkrechten Kristallquerschnitt inhaltsgleich ist. Die so ermittelten Größen sind in Tab. 7b und 8b aufgenommen und durch die Querschnitte der 31 vollständig ausgemessenen Kristalle ergänzt. Natürlich mußte die Dimensionierung der letztern auf  $r$ -Einheiten umgerechnet werden<sup>1</sup>. Den morphologischen Betrachtungen von S. 53 ff. liegen somit 63 ausgemessene Kristallquerschnitte zugrunde.

### c) Größe der Hauptflächen des Kupfervitriols

Es ist praktisch kaum möglich, aus den Flächenlagen und ihren Zentraldistanzen eine genaue Vorstellung von der für den Kristall-

---

<sup>1</sup> Werden die entsprechenden Zahlen der  $a$ - und  $b$ -Reihen zweier Individuen miteinander verglichen, so scheinen sie gewisse Unstimmigkeiten aufzuweisen. Es muß aber beachtet werden, daß bei den  $a$ -Werten auch die Längserstreckung des Kristalls einbezogen ist, während sie bei den  $b$ -Werten natürlich übergangen und durch die letzte Kolonne der Tab. 7b und 8b ersetzt wurde.

habitus entscheidenden Fazettengröße zu gewinnen. Zwar ist diese Größe eine eindeutige Funktion der vektoriell gedeuteten Zentralabstände. In gewissem Umfang gilt sogar die Regel, daß mit wachsender Zentralabstand die Flächenausdehnung sich vermindert. Dieser Regel widersprechen indessen naheliegende Beispiele. So haben im Falle der Kombination von Würfel und Oktaeder, wo alle Flächen gleiche Zentralabstände aufweisen, die 100-Quadrate eine etwas geringere Ausdehnung als die 111-Sechsecke. Werden unter gleichen Voraussetzungen Würfel und Rhombendodekaeder kombiniert, so überwiegt die Flächengröße der erstern Form die der zweiten um eine Kleinigkeit. In Wirklichkeit hängt eben, wie bereits angedeutet, die Größe der einzelnen Fläche nicht bloß von ihrer eigenen Zentralabstand ab, sondern zugleich auch von den Zentralabständen und Neigungen aller anstoßenden Flächen. Dadurch wird der funktionelle Zusammenhang zwischen Flächengröße und Zentralabstand (als Vektor gedacht) zu einer derart komplizierten Beziehung, daß es nicht gelingt, sie auf eine rechnerisch brauchbare Form zu bringen. Die praktische Mineralogie behilft sich darum mit den rein qualitativen Ausdrücken wie vorherrschend, groß, mittelgroß, klein, untergeordnet usw.

Um die für den Cu-Vitriolhabitus unentbehrliche Flächengröße zahlenmäßig zu erfassen, wurde zwischen Endbegrenzung und Umrißgestaltung unterschieden und für die Endflächen der prozentuale Anteil der einzelnen Kristallebenen an der Gesamtgröße des Kopfbildes, für die Vertikalflächen aber der prozentuale Längenanteil am Umrißbild berechnet. Die zugehörigen Zahlen sind in Tab. 7a, 8a und 10, unterhalb der Zentralabstände, als %-Werte vermerkt. Von kleinen Auf- oder Abrundungsfehlern abgesehen, erscheint daher bei jedem Kristall, sowohl für die Vertikal- als auch die Endflächen, als Summe der %-Werte die Zahl 100. Nicht ausgebildete Flächen sind mit einem Strich vermerkt, um sie so von den wirklich vorhandenen, aber sehr kleinen Flächen der Größe 0,0... zu unterscheiden. Das Kopfbild zeigt die Endflächen allerdings nicht in ihrer wirklichen Größe, sondern in einer dem  $\cos$  des Neigungswinkels proportionalen Verkürzung. Da aber im folgenden die mit der Konzentration der Lösungszugabe wechselnde Größe einer bestimmten Endfläche im Vordergrund steht, reichen die mitgeteilten Zahlen völlig aus.

Eine Sonderstellung nehmen die Flächen der [001]-Zone ein. Neben der Breite, die dem Kopfbild entnommen ist, hat auch die Höhe



morphologische Bedeutung. Hier wurde sie kurzweg durch die Länge der Schnittkante  $100 : 110$  ausgedrückt. Selbstverständlich ist das nur eine Annäherung, da für die einzelnen  $hk0$ -Flächen etwas andere Längen einzusetzen wären. Die Ungenauigkeit macht aber nur wenige Prozente aus. Die letzte Kolonne der Tab. 7b und 8b enthalten diese auf den zutreffenden Einheitsmaßstab  $r$  reduzierten Höhen.

### **5. Der Habitus des Kupfervitriols und seine durch die Lösungsgeossen bedingten Veränderungen**

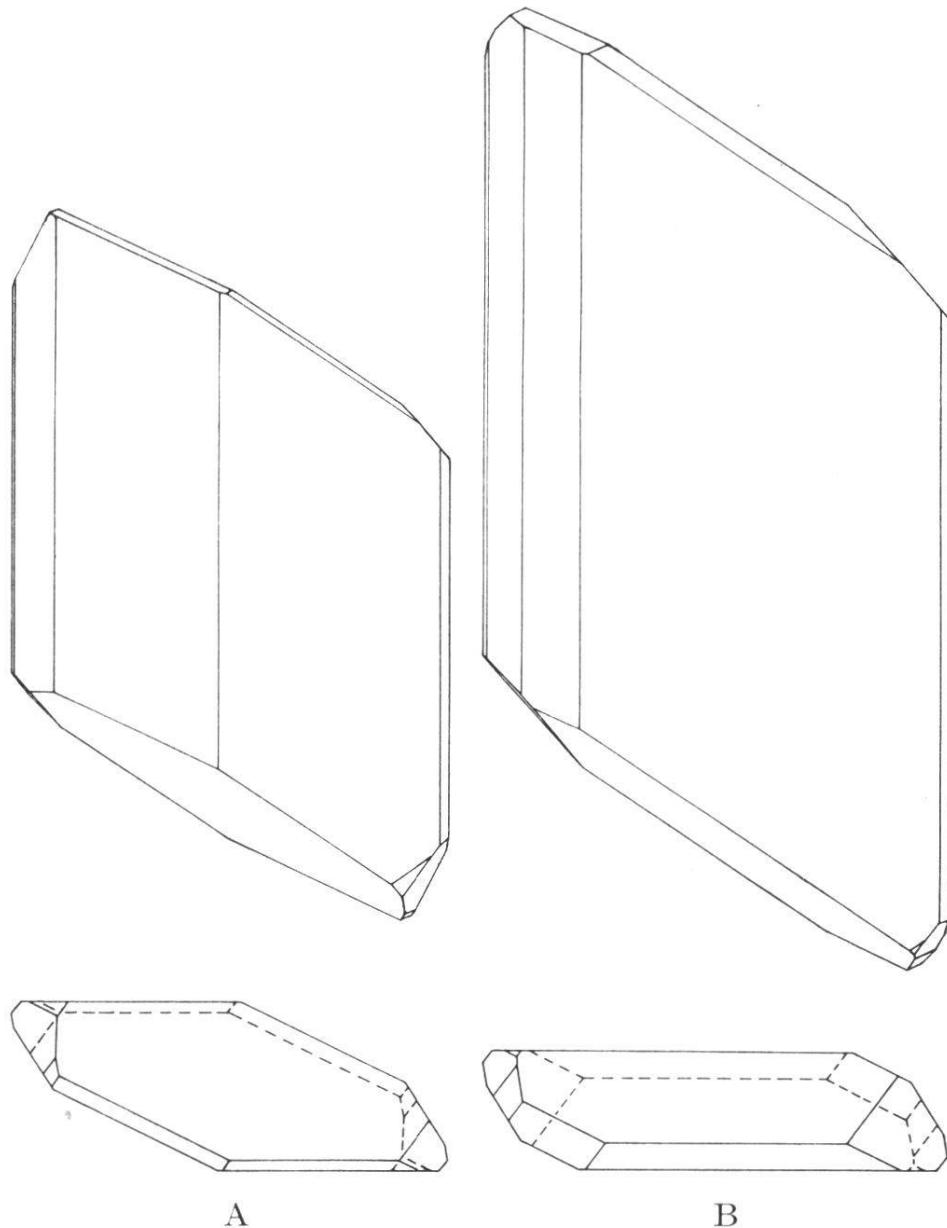
Die Deutung der Tab. 7, 8 und 10, welche die eigentliche Grundlage der Habitusbeschreibung bilden, wurde durch gewissenhafte Durchmusterung aller ausgelesenen Kristalle gesichert.

#### *a) Kristalle aus reiner Lösung*

Für die Erstausscheidungen hat nach Tab. 7b das vordere Pinakoid mit einem Mittel von  $0,653$  Radiuseinheiten die kleinste Wachstumsgeschwindigkeit. Ihr kommt die von  $110$  ganz nahe.  $1\bar{1}0$  erreicht mit  $1,21$  fast den doppelten Wert.  $1\bar{2}0$  und  $010$  entfernen sich noch rascher vom Keimpunkt. Demgemäß ähnelt der Komplex der vertikalen Formen einem flachen rhombischen Scheinprisma, dessen scharfe Kanten schwach abgerundet sind (Fig. 3, A). Im einzelnen ist dieses Prisma bald nach  $100$ , bald nach  $110$  etwas tafelig zusammengedrückt, letzteres vor allem dann, wenn  $100$  durch  $1\bar{1}0$  zurückgedrängt wird. Anders die Zweitausscheidungen, zu denen allerdings keine zusätzlichen Querschnitte ausgemessen wurden. Die durchschnittliche Zentraldistanz von  $110$  ist kleiner und die von  $100$  größer geworden, so daß sie sich fast wie  $1 : 2$  verhalten. Und da sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der übrigen Vertikalflächen eher vergrößert haben, erhalten die Kristalle der Zweitausscheidungen aus reiner Lösung einen nach  $110$  ausgesprochen tafeligen Habitus (Fig. 3, B).

Am Aufrißbild der Erst- und Zweitausscheidungen fällt zunächst der starke Streckungsunterschied in der  $[001]$ -Richtung auf. Zwar zeigen beide Typen, vor allem aber die Erstausscheidungen, in der Längsentwicklung ansehnliche Schwankungen. Bei den letzteren liegen sie zwischen  $3,142$  und  $5,640$  (Tab. 7b), bei den anderen zwischen  $4,901$  und  $5,921$ . Die zu  $3,826$  bzw.  $5,436$   $r$ -Einheiten berechneten Mittel vertragen aber die innewohnende Tendenz mit klarer Deutlichkeit. Wegen

dieser Streckung haben sämtliche Endflächen der Zweitausgeschiedenen durchschnittlich größere Zentraldistanzen als die der Erstbildungen (Tab. 7a). Die Änderung ist natürlich unregelmäßig. Doch



*Fig. 3.* Typus der Erst- und Zweitausscheidungen aus reiner Lösung. Letzterer (B) ist ersterem (A) gegenüber tafeliger nach 110, gestreckter nach der c-Achse und zeigt 100 weniger dominierend. 010, 110, 100,  $1\bar{1}0$ ,  $1\bar{2}0$ —021, 011,  $0\bar{1}1$ ,  $0\bar{2}1$ — $1\bar{2}1$ ,  $1\bar{1}1$ ,  $1\bar{2}1$ . Das Fehlen von 001 ist charakteristisch.

hat in beiden Gruppen (die fehlende Basis nicht mitgezählt) 021 die kleinste,  $0\bar{2}1$  die zweitgrößte und  $0\bar{1}1$  die größte reelle Zentraldistanz.

Die Endausbildung, an der c nie beteiligt ist, wird immer von  $\omega$  beherrscht (83,1 bzw. 60,3 % Kopfbildfläche). An den Zweitausgeschiedenen kann indessen  $\xi$  auf Kosten von  $\omega$  merklich hervortreten. Selbst



Tab. 7a. Zentraldistanz und Größe der Flächen von Kristallen aus reiner Lösung

	Erstauscheidungen										Zweitauscheidungen														
	1	2	3	4	Mittel	5	6	7	8	9	10	Mittel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittel		
b (010)	d/R %	1,418 0,0	1,271 1,3	1,246 2,5	1,168 3,4	<b>1,276</b> <b>1,8</b>	1,160 0,8	1,091 1,5	0,964 6,9	1,029 3,9	1,141 1,0	<b>1,082</b> <b>3,0</b>	d/R %	0,505 51,4	0,468 42,6	0,427 53,7	0,429 50,9	<b>0,457</b> <b>49,6</b>	0,301 70,9	0,293 69,6	0,311 63,1	0,289 72,0	0,319 66,1	<b>0,297</b> <b>68,7</b>	
m (110)	d/R %	0,582 27,2	0,408 40,7	0,524 26,8	0,505 26,5	<b>0,505</b> <b>30,3</b>	0,613 9,9	0,566 11,1	0,533 15,8	0,597 2	0,586 10,3	<b>0,581</b> <b>11,6</b>	d/R %	0,978 15,8	0,841 14,8	0,916 14,8	0,835 17,5	<b>0,892</b> <b>15,7</b>	0,953 13,2	0,892 14,1	0,733 10,8	0,918 9,7	0,935 14,9	0,936 11,0	<b>0,894</b> <b>12,3</b>
a (100)	d/R %	0,978 15,8	0,841 14,8	0,916 14,8	0,835 17,5	<b>0,892</b> <b>15,7</b>	1,175 5,2	1,114 3,7	1,031 3,4	1,082 6,8	1,181 1,7	<b>1,120</b> <b>4,4</b>	d/R %	1,292 5,6	1,141 0,7	1,195 2,2	1,120 1,7	<b>1,187</b> <b>2,6</b>	1,175 5,2	1,114 3,7	1,031 3,4	1,082 6,8	1,181 1,7	1,138 5,5	<b>1,120</b> <b>4,4</b>
$\mu$ ( $\bar{1}10$ )	d/R %	1,292 5,6	1,141 0,7	1,195 2,2	1,120 1,7	<b>1,187</b> <b>2,6</b>	1,223 16,3	1,351 10,9	1,353 29,3	1,299 12,7	1,376 12,4	<b>1,327</b> <b>13,0</b>	d/R %	1,374 1,9	1,374 1,9	1,374 1,9	1,374 1,9	<b>1,277</b> <b>4,7</b>	1,223 16,3	1,351 10,9	1,353 29,3	1,299 12,7	1,376 12,4	1,361 5,5	<b>1,327</b> <b>13,0</b>
$\lambda$ ( $\bar{1}20$ )	d/R %	1,374 1,9	1,374 1,9	1,374 1,9	1,374 1,9	<b>1,277</b> <b>4,7</b>	1,781 5,8	1,832 10,9	1,890 7,9	1,837 9,3	2,063 0,8	<b>1,875</b> <b>7,6</b>	d/R %	1,726 0,2	1,532 6,1	1,583 1,4	1,492 11,7	<b>1,583</b> <b>4,9</b>	1,781 5,8	1,832 10,9	1,890 7,9	1,837 9,3	2,063 0,8	1,845 10,8	<b>1,875</b> <b>7,6</b>
t (021)	d/R %	1,726 0,2	1,532 6,1	1,583 1,4	1,492 11,7	<b>1,583</b> <b>4,9</b>	2,416 —	2,447 —	2,511 —	2,487 —	2,715 —	<b>2,518</b> —	d/R %	2,363 —	2,146 —	2,185 —	2,075 —	<b>2,192</b> —	2,416 —	2,447 —	2,511 —	2,487 —	2,715 —	2,530 —	<b>2,518</b> —
c (001)	d/R %	2,363 —	2,146 —	2,185 —	2,075 —	<b>2,192</b> —	2,480 1,0	2,450 2,0	2,499 0,3	2,506 1,2	2,788 0,1	<b>2,549</b> <b>0,7</b>	d/R %	2,456 1,9	2,217 0,7	2,223 0,2	2,139 0,0	<b>2,259</b> <b>0,7</b>	2,480 1,0	2,450 2,0	2,499 0,3	2,506 1,2	2,788 0,1	2,574 0,0	<b>2,549</b> <b>0,7</b>
$\kappa$ ( $0\bar{1}1$ )	d/R %	2,456 1,9	2,217 0,7	2,223 0,2	2,139 0,0	<b>2,259</b> <b>0,7</b>	2,228 3,0	2,205 1,4	2,203 1,7	2,246 1,4	2,516 0,3	<b>2,282</b> <b>1,6</b>	d/R %	2,262 2,9	2,028 3,7	2,013 2,4	1,922 5,2	<b>2,056</b> <b>3,6</b>	2,228 3,0	2,205 1,4	2,203 1,7	2,246 1,4	2,516 0,3	2,293 2,3	<b>2,282</b> <b>1,6</b>
$\tau$ ( $0\bar{2}1$ )	d/R %	2,262 2,9	2,028 3,7	2,013 2,4	1,922 5,2	<b>2,056</b> <b>3,6</b>	1,760 0,2	1,754 1,7	1,753 1,2	1,808 0,1	1,989 0,1	<b>1,823</b> <b>0,6</b>	d/R %	1,877 0,2	1,688 0,7	1,574 2,1	1,806 0,0	<b>1,736</b> <b>0,7</b>	1,760 0,2	1,754 1,7	1,753 1,2	1,808 0,1	1,989 0,1	1,872 0,0	<b>1,823</b> <b>0,6</b>
$\sigma$ ( $\bar{1}21$ )	d/R %	1,877 0,2	1,688 0,7	1,574 2,1	1,806 0,0	<b>1,736</b> <b>0,7</b>	1,512 71,7	1,537 64,2	1,702 62,0	1,393 46,4	1,757 69,6	<b>1,570</b> <b>60,3</b>	d/R %	1,138 91,4	1,311 73,9	1,264 88,7	1,433 78,5	<b>1,286</b> <b>83,1</b>	1,512 71,7	1,537 64,2	1,702 62,0	1,393 46,4	1,757 69,6	1,518 47,6	<b>1,570</b> <b>60,3</b>
$\omega$ ( $\bar{1}11$ )	d/R %	1,138 91,4	1,311 73,9	1,264 88,7	1,433 78,5	<b>1,286</b> <b>83,1</b>	1,416 2,0	1,441 8,9	1,471 6,6	1,285 28,9	1,432 16,9	<b>1,386</b> <b>16,2</b>	d/R %	1,409 1,7	1,342 0,9	1,252 3,5	1,285 3,3	<b>1,322</b> <b>2,3</b>	1,416 2,0	1,441 8,9	1,471 6,6	1,285 28,9	1,432 16,9	1,271 33,8	<b>1,386</b> <b>16,2</b>
$\xi$ ( $\bar{1}21$ )	d/R %	1,409 1,7	1,342 0,9	1,252 3,5	1,285 3,3	<b>1,322</b> <b>2,3</b>																			

Tab. 7b. Zentraldistanz und Breite der  $hk0$ -Flächen von Erstausscheidungen aus reiner Lösung

Nr. 1-4 (ohne \*) sind aus Tab. 7a entnommen und auf r umgerechnet

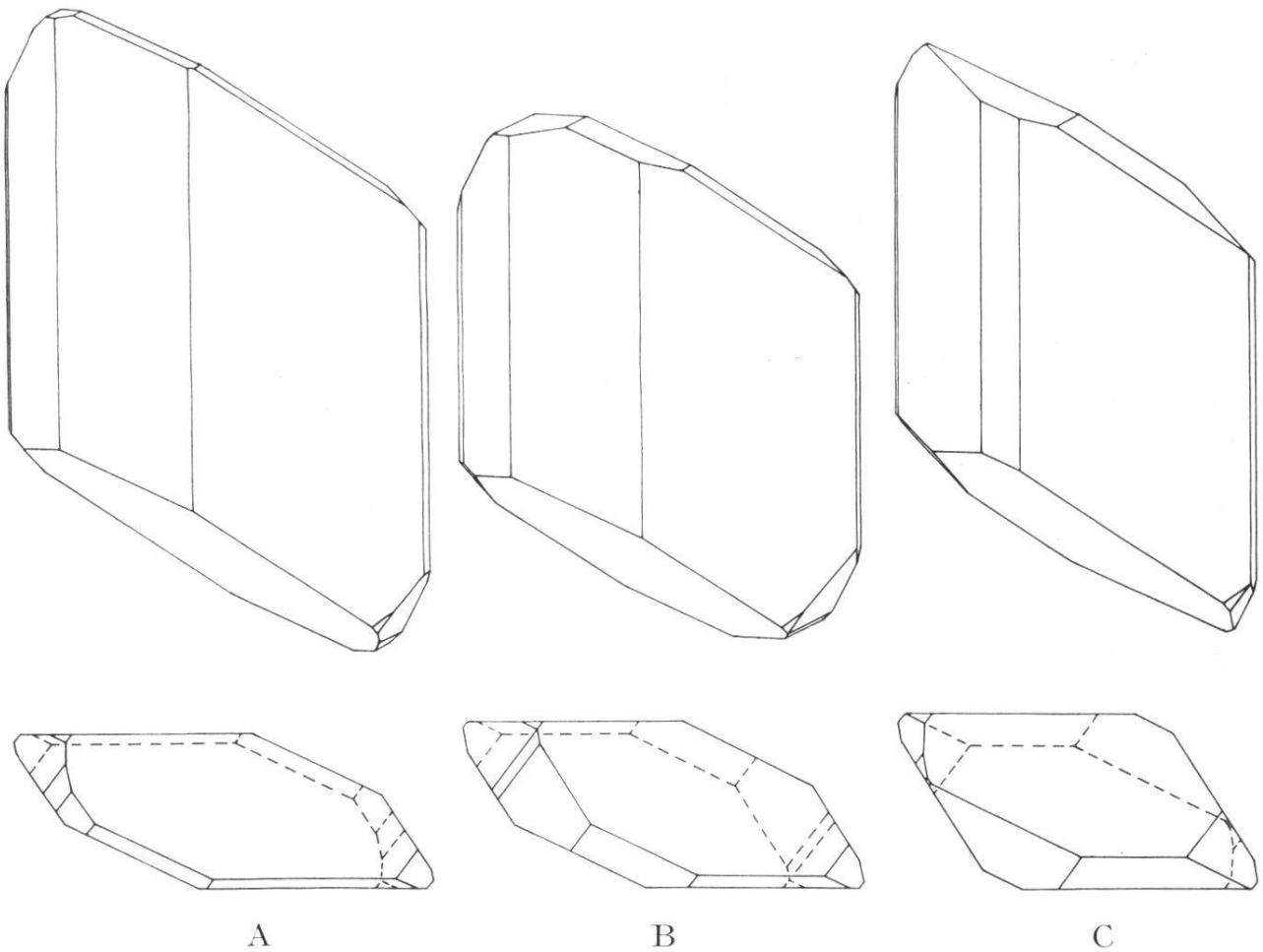
	010		110		100		1 $\bar{1}$ 0		1 $\bar{2}$ 0		r-Länge der Kante [110/100]
	d/r	%	d/r	%	d/r	%	d/r	%	d/r	%	
1 *	1,810	0,1	0,586	52,3	0,679	33,4	1,339	9,6	1,711	4,7	4,068
2 *	1,875	3,0	0,492	60,2	0,765	29,6	1,577	5,3	1,965	1,9	4,065
3 *	1,625	1,1	0,825	38,3	0,737	21,3	0,853	35,5	1,292	3,8	3,142
4 *	1,708	1,0	0,660	45,6	0,660	33,2	1,170	15,4	1,554	4,7	3,363
5 *	1,859	2,0	0,771	33,7	0,544	47,4	1,158	16,2	1,659	0,7	3,650
6 *	1,836	3,7	0,740	34,2	0,539	50,1	1,233	10,6	1,687	1,4	5,640
7 *	1,737	3,1	0,763	34,4	0,580	43,1	1,100	17,5	1,540	1,9	3,440
8 *	1,665	8,6	0,821	25,6	0,541	52,9	1,144	10,9	1,557	2,1	3,547
1	1,827	0,0	0,651	51,4	0,751	27,2	1,260	15,8	1,665	5,6	3,653
2	1,845	1,3	0,679	42,6	0,593	40,7	1,221	14,9	1,657	0,7	3,965
3	1,718	2,5	0,589	53,7	0,722	26,9	1,262	14,8	1,647	2,2	3,543
4	1,661	3,4	0,610	50,9	0,719	26,5	1,200	17,5	1,593	1,7	3,830
<b>Mittel</b>	<b>1,764</b>	<b>2,5</b>	<b>0,682</b>	<b>43,6</b>	<b>0,653</b>	<b>36,0</b>	<b>1,210</b>	<b>15,3</b>	<b>1,627</b>	<b>2,6</b>	<b>3,826</b>

die t-Fläche, deren Ausbildung für gewöhnlich recht unbedeutend ist, aber trotzdem unter allen endständigen Flächen die kleinste Zentraldistanz hat, schnell einmal zum zweiten Größenrang empor. Die Größenschwankung von t — und ähnliches gilt auch für q — zeigt sich nicht bloß an verschiedenen Individuen, sondern erfaßt sogar die obere und untere Fläche ein und desselben Kristalls. Noch auffallender ist in dieser Hinsicht  $\xi$ . Am oberen Ende von Nr. 9 und 10 ist diese Fläche so ausgedehnt, daß der in Tab. 7a erwähnte Kopfbildanteil von 16,9 %, bzw. 33,8 % ihr fast allein zuzuschreiben ist.

Daß der Habitusunterschied der Erst- und Zweitausscheidungen durch das geringere oder stärkere Absinken des Lösungsspiegels zu erklären sei, könnte vermutet werden. Es bestände dann eine gewisse Ähnlichkeit zum flächenhaften oder linearen Wachstum gewisser Kristalle, die sich unter dem Mikroskop aus einem Tropfen bilden. Umfassende Sonderbeobachtungen scheinen aber zu besagen, daß die Anfangskonzentration den Ausschlag gibt. Ist diese groß, so bilden sich Kristalle vom Typus der Zweitausscheidungen, ist sie aber gering, so entstehen mit Vorliebe jene, welche zur Gruppe der Erstausscheidungen gehören.

b) *Kristalle aus Lösungen mit NaCl-Beigabe*

Aus Tab. 7b und 8b folgt, daß die vertikalen Flächen der Kristalle aus Lösungen mit geringster NaCl-Konzentration ganz ähnliche Wachstumsverhältnisse aufweisen wie die der Erstausscheidungen aus reiner Lösung. Mit steigender NaCl-Konzentration wächst aber die durchschnittliche Zentraldistanz des vorderen Pinakoides ganz beträchtlich, während die von  $1\bar{1}0$  in einem ähnlichen prozentualen Ausmaß abnimmt (Tab. 8b). Da sich  $110$  verhältnismäßig wenig ändert, wird  $100$  immer schmaler und verschwindet an Kristall 19 nahezu vollständig. Deshalb gleicht sich der Querschnitt mehr und mehr einem



*Fig. 4.* Typusbilder von Kristallen aus Lösungen mit NaCl-Zusatz (A : 0.5 g ; B : 1 g ; C : 2 g ; vgl. Tab. 8a). Alle drei Aufrisse auf  $110$  projiziert. Mit zunehmender NaCl-Beigabe wird der  $[001]$ -Durchmesser kürzer, und es nähert sich der Querschnitt, durch Zurücktreten von  $100$ , der rhombischen Gestalt. Die Basis, welche in A bereits beachtlich ist, vergrößert sich in B auf ein Mehrfaches und wird nachher sehr klein. Die Rundung der Zone  $[100]$  ist im Aufriß von B sehr deutlich.  $010, 110, 100, 1\bar{1}0, 1\bar{2}0—021, 011, 001, 0\bar{1}1, 0\bar{2}1—\bar{1}21, \bar{1}11, \bar{1}\bar{2}1$ .

Tab. 8a. Zentraldistanz und Größe der Flächen von Kristallen aus Lösungen mit NaCl-Beigabe

		0.5 g					1 g			2 g		
		11	12	13	14	15	Mittel	16	17	18	19	Mittel
b	(010)	d/R 1,375 1,6	1,291 1,5	1,170 0,0	1,337 2,6	1,298 0,0	1,294 1,3	1,302 1,5	1,189 3,3	1,133 1,9	1,082 1,5	1,107 1,7
m	(110)	d/R 0,495 44,3	0,402 53,3	0,449 47,5	0,578 45,1	0,425 53,4	0,470 48,0	0,567 44,7	0,643 43,3	0,562 47,0	0,338 68,7	0,450 57,8
a	(100)	d/R 0,467 39,5	0,493 32,8	0,463 26,7	0,591 23,4	0,505 27,7	0,504 29,7	0,576 23,7	0,681 10,0	0,619 9,1	0,618 1,7	0,618 5,4
$\mu$	(1 $\bar{1}$ 0)	d/R 0,952 13,0	0,981 8,2	0,728 24,6	0,827 27,8	0,891 17,7	0,876 19,0	0,800 26,2	0,692 34,0	0,648 34,9	0,801 26,3	0,725 30,6
$\lambda$	(1 $\bar{2}$ 0)	d/R 1,285 1,6	1,251 4,3	1,036 1,2	1,185 1,0	1,221 1,2	1,196 2,0	1,124 4,0	0,943 9,4	0,913 7,1	1,052 1,9	0,982 4,5
t	(021)	d/R 1,182 3,0	1,209 4,8	1,320 8,0	1,112 5,0	1,253 0,0	1,215 4,2	1,159 3,8	1,181 2,9	1,254 2,2	1,297 14,9	1,276 8,5
q	(011)	d/R 1,408 1,7	1,522 4,6	1,629 3,9	1,168 4,0	1,537 2,6	1,453 3,3	1,260 8,4	1,266 8,3	1,356 17,1	1,713 16,1	1,534 16,6
c	(001)	d/R 2,097 0,1	2,016 0,5	1,924 6,0	1,731 2,4	2,011 2,4	1,956 2,3	1,598 10,0	1,500 5,5	1,679 0,1	2,376 0,0	2,027 0,1
$\kappa$	(0 $\bar{1}$ 1)	d/R 2,277 0,2	2,035 4,7	1,911 5,8	1,937 0,3	2,113 0,0	2,055 2,2	1,827 0,0	1,606 1,1	1,893 0,9	2,435 0,0	2,164 0,5
$\tau$	(0 $\bar{2}$ 1)	d/R 2,157 1,6	1,887 5,7	1,790 5,4	1,858 1,5	1,927 5,6	1,924 3,9	1,758 3,4	1,521 4,9	1,746 2,8	2,185 1,4	1,966 2,1
$\sigma$	( $\bar{1}$ 21)	d/R 1,785 0,1	1,576 0,2	1,556 0,0	1,621 0,0	1,626 0,0	1,633 0,1	1,542 0,3	1,427 0,1	1,110 0,0	1,776 0,4	1,443 0,2
$\omega$	( $\bar{1}$ 11)	d/R 0,812 92,4	0,857 78,5	1,197 66,0	0,967 85,7	1,336 88,9	1,034 82,3	0,828 72,1	0,950 75,6	1,190 69,5	1,201 59,8	1,195 64,6
$\xi$	( $\bar{1}$ 21)	d/R 1,269 1,0	1,368 1,0	1,328 5,0	1,109 1,4	1,336 0,4	1,282 1,7	1,136 2,5	1,077 1,5	1,129 7,4	1,384 7,4	1,256 7,4

Tab. 8b. Zentraldistanz und Breite der  $hk0$ -Flächen von Kristallen aus Lösungen mit NaCl-Beigabe

Nr. 11-19 (ohne \*) sind aus Tab. 8a entnommen und auf r umgerechnet

	010		110		100		$1\bar{1}0$		$1\bar{2}0$		r-Länge d. Kante [110/100]
	d/r	%	d/r	%	d/r	%	d/r	%	d/r	%	
0.5 g NaCl											
9 *	1,711	0,8	0,637	51,2	0,731	23,0	1,118	23,6	1,555	1,5	4,255
10 *	1,699	0,6	0,624	47,1	0,638	31,5	1,106	19,7	1,539	1,2	3,587
11 *	1,617	0,0	0,531	55,6	0,673	23,8	1,110	19,2	1,511	1,4	3,790
12 *	1,642	2,7	0,673	45,2	0,685	29,5	1,108	19,0	1,488	3,6	3,021
13 *	1,792	0,5	0,621	49,3	0,669	32,2	1,218	16,3	1,663	1,8	4,622
14 *	1,697	0,6	0,624	51,0	0,724	25,8	1,169	17,5	1,551	5,0	3,748
15 *	1,835	1,1	0,583	52,3	0,679	32,7	1,330	13,0	1,766	0,9	4,515
16 *	1,640	4,4	0,855	28,4	0,615	38,1	0,923	27,2	1,368	1,8	2,386
11	1,833	1,6	0,661	44,3	0,622	39,5	1,270	13,0	1,714	1,6	3,175
12	1,809	1,5	0,563	53,3	0,690	32,8	1,375	8,2	1,753	4,3	3,724
13	1,750	0,0	0,672	47,5	0,692	26,7	1,089	24,6	1,550	1,2	4,522
14	1,642	2,6	0,709	45,1	0,726	23,4	1,016	27,8	1,455	1,0	2,396
15	1,812	0,0	0,592	53,4	0,705	27,7	1,243	17,7	1,704	1,2	3,638
<b>Mittel</b>	<b>1,729</b>	<b>1,3</b>	<b>0,642</b>	<b>48,0</b>	<b>0,681</b>	<b>29,7</b>	<b>1,160</b>	<b>19,0</b>	<b>1,586</b>	<b>2,0</b>	<b>3,645</b>
1 g NaCl											
17 *	1,690	0,6	0,617	52,0	0,722	26,0	1,187	15,1	1,544	6,3	3,563
18 *	1,743	1,6	0,676	43,2	0,631	36,5	1,164	15,0	1,581	3,7	3,236
19 *	1,820	0,4	0,603	50,5	0,668	33,8	1,305	10,6	1,708	4,7	3,806
20 *	1,673	1,6	0,616	53,0	0,750	21,2	1,142	21,4	1,541	2,8	3,284
21 *	1,766	1,1	0,713	38,2	0,582	43,7	1,186	9,5	1,537	7,5	3,198
22 *	1,704	3,7	0,695	39,8	0,614	40,0	1,166	12,8	1,563	3,8	2,997
23 *	1,717	2,0	0,690	41,9	0,632	36,8	1,147	14,9	1,538	4,6	3,557
24 *	1,610	2,0	0,751	41,3	0,719	24,0	0,943	28,4	1,334	4,4	2,103
16	1,650	1,5	0,719	44,7	0,730	23,7	1,013	26,2	1,425	4,0	2,692
17	1,487	3,4	0,804	43,3	0,851	10,0	0,866	34,0	1,179	9,4	2,451
<b>Mittel</b>	<b>1,686</b>	<b>1,8</b>	<b>0,688</b>	<b>44,8</b>	<b>0,690</b>	<b>29,6</b>	<b>1,112</b>	<b>18,8</b>	<b>1,495</b>	<b>5,1</b>	<b>3,089</b>
2 g NaCl											
25 *	1,433	5,6	0,748	49,8	0,912	3,0	0,918	34,8	1,235	6,9	2,827
26 *	1,557	1,8	0,771	45,3	0,818	12,2	0,885	34,4	1,264	6,2	2,851
27 *	1,548	3,2	0,675	54,0	0,861	7,8	1,006	32,4	1,394	2,5	2,788
28 *	1,550	1,6	0,665	52,9	0,824	12,7	1,035	25,4	1,358	7,4	3,143
29 *	1,592	1,8	0,720	52,1	0,862	6,6	0,933	37,2	1,365	2,3	2,293
30 *	1,599	1,0	0,769	47,0	0,830	10,5	0,884	37,7	1,304	3,8	3,085
31 *	1,595	1,2	0,773	44,7	0,800	13,8	0,883	36,4	1,296	3,8	3,094
32 *	1,570	0,6	0,796	43,4	0,808	13,2	0,861	35,4	1,234	7,4	2,585
18	1,533	1,9	0,767	47,0	0,845	9,1	0,884	34,9	1,246	7,1	3,274
19	1,691	1,5	0,529	68,7	0,966	1,7	1,252	26,3	1,645	1,9	(5,093)
<b>Mittel</b>	<b>1,567</b>	<b>2,0</b>	<b>0,721</b>	<b>50,5</b>	<b>0,853</b>	<b>9,1</b>	<b>0,954</b>	<b>33,5</b>	<b>1,334</b>	<b>4,9</b>	<b>2,882</b>



von  $110$  und  $1\bar{1}0$  gebildeten Rhombus an, dessen Diagonalen ausgeglichener sind als im Falle der Erstausscheidungen. Wegen dieser relativen Verkürzung der  $[010]$ -Richtung führt die ebenfalls rück-schreitende Wachstumsgeschwindigkeit der Formen  $1\bar{2}0$  und  $010$  zu keiner namhaften Vergrößerung ihres Anteiles am Querschnittsumfang; sie bewirkt nur eine Rundung der seitlichen Ecken. Neu ist, daß mit dem Schmälerwerden von  $100$  auch die vordere und hintere Ecke des Querschnittes sich zu runden beginnen (Fig. 4, C).

Im Vergleich zu den Erstausscheidungen aus reiner Lösung zeigen die Wachstumsgeschwindigkeiten aller Endflächen eine wesentliche Verkleinerung (Tab. 8a). Die Kristall-Länge unterliegt aber, wie aus Tab. 8b hervorgeht, großen Schwankungen und erreicht am Kristall 19, der zu Tafeligkeit nach  $110$  neigt, einen Wert, der am gesamten Material nur wenige Male überschritten wurde. Zum Mittel von 2,882 Einheiten wurde dieser extreme Fall nicht einbezogen. Es zeigt sich dadurch auch zahlenmäßig, daß mit zunehmender NaCl-Beigabe eine durchgreifende Längenabnahme erfolgt. Mikroskopische Beobachtungen, die in Tab. 8a nicht vermerkt wurden, beweisen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von  $\bar{1}11$  und damit auch die Längserstreckung der Kristalle bei stärkeren NaCl-Zugaben weiter zurückgeht. An Kristallen aus Lösungen mit 8 und mehr g NaCl sinkt sie etwa auf die Hälfte des für Erstausscheidungen aus reiner Lösung gefundenen Wertes herab. Bei 36 Individuen aus den größten NaCl-Konzentrationen ist die Verkürzung schon so weit fortgeschritten, daß in 9 Fällen eine der Endformen als Aufliegefläche festzustellen war:  $021$  viermal,  $\bar{1}21$  dreimal und  $\bar{1}11$  zweimal. Die jeweils aufliegende Fläche ist hierbei so stark entwickelt, daß sie die anderen Endformen bis auf kleine Reste, wenn nicht ganz, verdrängt.

Neben der  $\omega$ -Fläche, die im allgemeinen den wesentlichsten Anteil des Kopfbildes ausmacht, verdient die Basis einläßliche Beachtung. Sie gehört zwar zu den untergeordneten Begrenzungsstücken der Nr. 11-19, erscheint aber mit einer fast hundertprozentigen Persistenz und bildet so ein charakteristisches Merkmal der aus NaCl-haltigen Lösungen gezüchteten Kristalle. An den Kristallen aus reiner Lösung fehlt sie, weil sie im Bereich der Richtungen größter Wachstumsgeschwindigkeit gelegen ist; statt einer Fläche kann sich höchstens eine Kante bilden. Durch die NaCl-Beigabe wird aber dieses Wachstum zurückgedrängt und zwar für  $001$  stärker als für  $011$  und  $0\bar{1}1$ ,

sodaß die Basis die sie bis anhin vertretende Kante abzustumpfen vermag. Das ergibt sich überzeugend aus der prozentualen Verminderung, welche die im Spiele stehenden Wachstumsgeschwindigkeiten gegenüber den bei Erstausscheidung aus reiner Lösung herrschenden im Mittel erfahren (Tab. 9).

*Tab. 9. Im Vergleich zu den Wachstumsverhältnissen der Erstausscheidungen bewirken NaCl-Zusätze eine selektive Verminderung der Zentraldistanzen von  $0\bar{1}1$ ,  $001$  und  $011$*

	$0\bar{1}1$	$001$	$011$
0.5 g NaCl	9,0 %	10,8 %	8,2 %
1.0 g NaCl	23,9 %	29,3 %	20,2 %
2.0 g NaCl	4,2 %	7,5 %	3,1 %

Das Auftreten der Basis bewirkt im Aufrißbild des Kupfervitriols eine starke Abrundung gegenüber der sonst an ihrer Stelle zu einer Spitze auslaufenden Umrißlinie der Kristallisationen aus reiner Lösung (Fig. 4). Mikroskopische Beobachtungen, die ein weit größeres Material umfassen als in Tab. 8 verarbeitet werden konnte, beweisen, daß die Flächen der  $[100]$ -Zone sich mit steigender NaCl-Konzentration ganz unterschiedlich vergrößern. Für  $011$  ist die Zunahme regelmäßig.  $021$  reagiert ähnlich, doch viel langsamer, sodaß die Ausdehnungszunahme erst bei Konzentrationen von 4 g und 8 g NaCl deutlich zu Tage tritt. Die Formen  $0\bar{2}1$  und  $0\bar{1}1$  sind bei Zugabe von 0.5 g und 1 g NaCl am größten ; bei höheren Zusätzen verkleinern sie sich wieder. Vereinzelte Individuen nähern sich durch starke Entwicklung von  $0\bar{2}1$  dem Habitus der Grothschen Fig. 669.  $001$  erreicht das Maximum offensichtlich für den NaCl-Zusatz von 1 g.

*c) Kristalle aus Lösungen mit  $KNO_3$ -Beigabe*

Hinsichtlich Querschnitt und Längserstreckung nimmt Nr. 20 eine Sonderstellung ein gegenüber der Gruppe 22-31 (Tab. 10) ; Nr. 21 kann als Bindeglied beider Typen betrachtet werden. Es wäre ein leichtes gewesen, den lückenlosen Übergang beider anschaulich darzustellen und durch zahlreiche Kristalle zu belegen. Der Zeitaufwand hätte sich aber kaum gelohnt. Nr. 20 entspricht nach Tafeligkeit und Länge (Fig. 5, A) den Zweitkristallisierten aus reiner Lösung. Beweis dafür ist — von einigen Endflächen abgesehen — die weitgehende Über-



einstimmung der Mittelwerte von Tab. 7a und 10. Das Individuum 21 (Fig. 5, B), dessen Mutterlauge etwas mehr  $\text{KNO}_3$  enthielt als im vorangehenden Fall, zeigt — die dominierende Basis und die von ihr nach  $0\bar{1}0$  hinleitenden Flächen ausgenommen — große Ähnlichkeit mit dem Durchschnitt der aus Lösungen mit 2 g NaCl gewonnenen Kristalle. An den Individuen 22-31, die etwas völlig Neues darstellen,

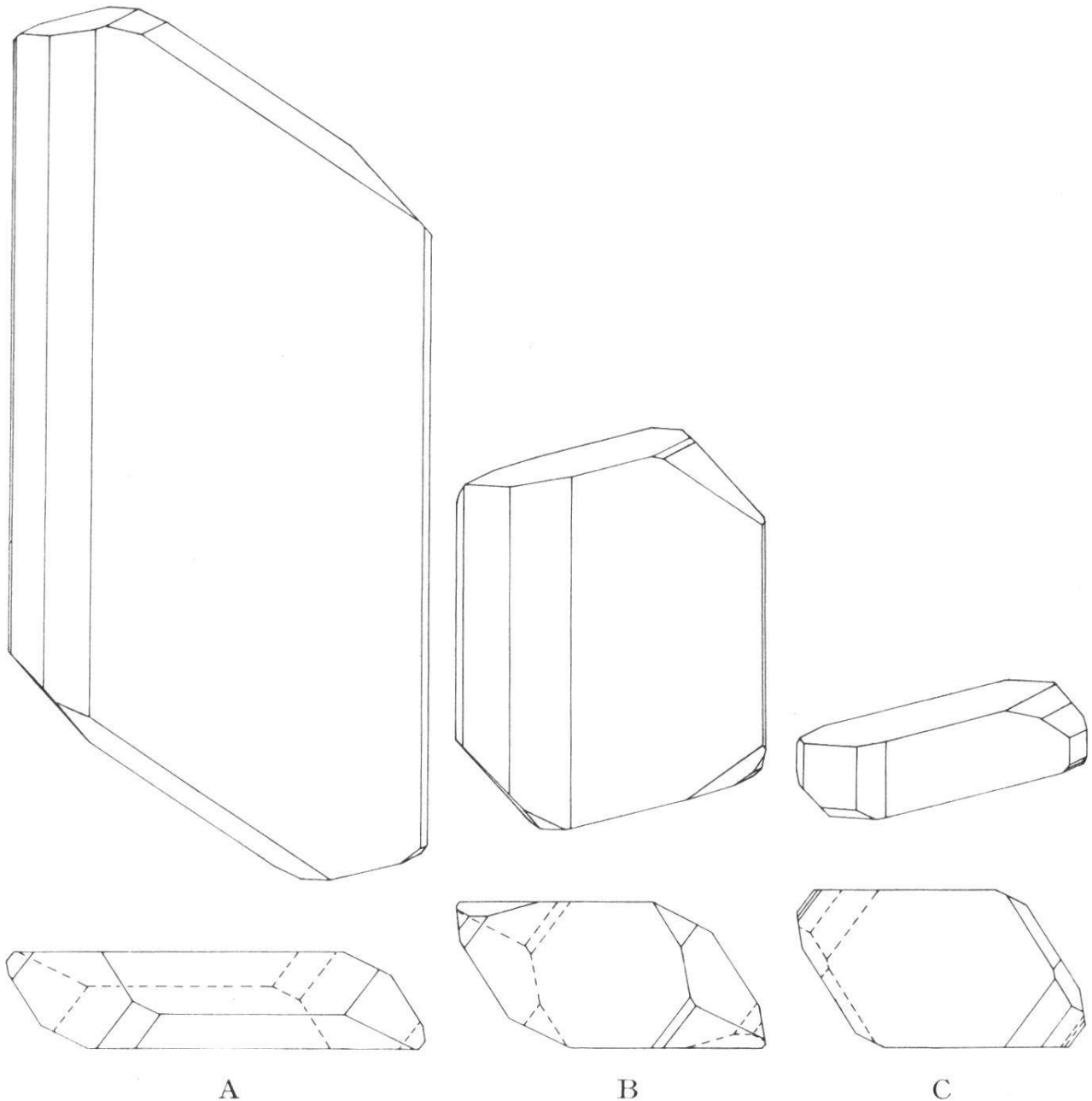


Fig. 5. Mit zunehmendem  $\text{KNO}_3$ -Gehalt der Lösung (A : 0,5 g ; B : 0,6-0,7 g ; C : 1,5-3,2 g ; Tab. 10) zeigen die ausgeschiedenen Kristalle auffallende Vergrößerung der Basis, starke Verkürzung nach der c-Achsenrichtung, Verschmälerung von 100 und Angleichung des Querschnittes an einen Rhombus, dessen scharfe Ecken abgestumpft sind.  $010$ ,  $110$ ,  $100$ ,  $1\bar{1}0$ ,  $1\bar{2}0$ — $021$ ,  $011$ ,  $001$ ,  $0\bar{1}1$ ,  $0\bar{2}1$  (fehlt an A) —  $\bar{1}21$ ,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}\bar{2}1$  (nur an B).

Tab. 10. Zentraldistanz und Größe der Flächen von Kristallen aus Lösungen mit  $KNO_3$ -Beigabe

	0.5 g	0.6-0.7 g			1.5-1.7 g			2 g - 2.1 g			3 g			Mittel 22-31
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
b (010)	d/R %	1,018 2,1	1,157 1,0	1,740 1,3	1,717 6,4	1,759 0,0	1,983 6,0	1,332 20,4	1,992 6,0	2,177 3,2	1,986 2,7	1,994 4,2	1,012 30,4	1,669 8,1
m (110)	d/R %	0,236 71,0	0,510 50,2	0,599 67,2	0,827 55,9	0,864 56,3	1,130 38,5	0,954 42,1	1,022 42,5	1,141 41,4	0,974 46,5	0,995 47,0	0,869 43,5	0,938 48,1
a (100)	d/R %	0,540 10,9	0,592 15,7	1,040 3,2	1,151 0,7	1,168 1,4	1,116 16,1	1,174 3,8	1,082 19,5	1,118 12,9	1,085 12,6	1,111 8,1	1,191 0,0	1,124 7,8
$\mu$ (1 $\bar{1}$ 0)	d/R %	0,873 13,0	0,758 23,0	1,364 18,0	1,241 29,3	1,250 18,0	1,206 30,6	1,179 24,0	1,352 22,8	1,174 40,1	1,225 29,9	1,159 39,7	1,266 11,5	1,242 26,4
$\lambda$ (1 $\bar{2}$ 0)	d/R %	1,081 3,1	0,982 10,1	1,643 10,3	1,574 7,6	1,378 24,2	1,621 8,8	1,363 9,7	1,731 9,3	1,774 2,4	1,651 8,1	1,706 1,0	1,242 14,6	1,568 9,6
t (021)	d/R %	1,455 21,8	1,276 6,9	1,441 0,8	1,240 2,3	1,088 6,4	1,411 0,8	1,100 5,2	1,514 0,9	1,646 0,4	1,405 1,5	1,582 0,3	0,956 10,2	1,338 2,9
q (011)	d/R %	1,968 4,9	1,354 1,6	1,098 3,5	0,888 6,7	0,853 6,0	0,911 7,7	0,895 1,9	1,047 3,2	1,114 3,7	0,952 7,9	1,082 4,0	0,875 0,2	0,972 4,5
c (001)	d/R %	2,361 21,7	1,195 71,4	0,550 84,9	0,463 83,5	0,496 79,8	0,357 87,0	0,465 85,9	0,342 92,8	0,336 91,0	0,376 86,9	0,385 90,3	0,570 84,9	0,434 86,7
$\kappa$ (0 $\bar{1}$ 1)	d/R %	1,935 0,1	1,447 1,2	1,245 —	1,154 —	1,224 —	1,215 —	0,967 —	1,199 0,0	1,220 0,8	1,148 1,1	1,204 0,4	0,920 —	1,150 0,2
$\tau$ (0 $\bar{2}$ 1)	d/R %	2,255 0,0	1,479 0,3	1,549 0,2	1,463 0,6	1,552 0,1	1,643 0,2	1,216 0,6	1,622 0,0	1,708 0,0	1,585 0,0	1,629 0,0	1,042 1,8	1,501 0,3
$\sigma$ (1 $\bar{2}$ 1)	d/R %	1,810 0,0	1,235 2,1	1,219 —	1,314 —	1,392 —	1,556 —	1,270 —	1,479 —	1,580 —	1,411 —	1,460 —	1,200 —	1,388 —
$\omega$ (1 $\bar{1}$ 1)	d/R %	1,396 41,6	1,045 2,2	0,887 9,8	0,608 2,2	0,400 0,9	0,483 0,3	0,602 4,5	0,657 0,6	0,987 3,9	0,665 1,7	0,944 4,9	0,658 2,6	0,691 3,2
$\xi$ (1 $\bar{2}$ 1)	d/R %	1,604 9,1	1,307 14,4	1,631 0,8	1,396 4,7	1,262 6,8	1,382 4,3	1,358 1,9	1,606 2,5	1,680 0,1	1,541 1,0	1,658 0,0	1,465 0,2	1,498 2,2
$\varphi$ (1 $\bar{0}$ 1)	d/R %	—	—	—	—	—	—	—	—	1,204 0,1	—	1,344 0,1	—	—

macht sich die Angleichung an das NaCl-Verhalten der [001]-Zone immer noch bemerkbar (Fig. 5, C) : gedrungener Querschnitt, ansehnliche Breite von 110, Verschmälerung des vorderen Pinakoids und Dehnung der  $\mu$ -Fläche (gelegentlich beeinträchtigt durch  $\lambda$  und b). Alle diese Merkmale beweisen, daß die  $\text{KNO}_3$ -Wirksamkeit derjenigen von NaCl weithin parallel geht, jedoch viel kräftiger einsetzt, um sich dann aber rasch zu erschöpfen, sodaß eine Erhöhung der Konzentration über 1.5 g hinaus den Kristallhabitus nicht mehr sonderlich zu verändern vermag. Es variieren daher die Zahlen der Nr. 22-31 ziemlich regellos<sup>1</sup> und durften wohl ohne Bedenken zu einem eigenen Mittel verrechnet werden.

An der Endbegrenzung<sup>2</sup> hat die Basisfläche wesentlichsten Anteil. Schon Nr. 20 verzeigt 21,7 % des Kopfbildes, eine Größe, die von den Kristallen mit NaCl als Lösungsgenossen auch in den günstigsten Fällen nicht erreicht wird. Beim nachfolgenden Individuum, das bei einer Konzentration von ca. 0.6-0.7 g  $\text{KNO}_3$  auskristallisierte, schnellte sie plötzlich auf 71,3 % empor und bleibt bei allen höheren  $\text{KNO}_3$ -Konzentrationen zwischen 80 und 93 %. Die Basis wird also zur schlechthin herrschenden Endfläche, im Durchschnitt sogar noch ausgesprochener als  $\bar{1}11$  bei den Erstausscheidungen aus reiner Lösung. Nebst 110 wird sie sogar zur häufigsten Aufliegefläche. Durch ihre Größe vermag sie den Vitriolkristallen ein ganz fremdartiges Aussehen zu geben, indem die obere Begrenzungslinie nunmehr von  $0\bar{1}0$  nach 010 hin ansteigt, während sie im gleichen Bewegungssinn an den Kristallen aus reiner Lösung wie auch an solchen, die NaCl als Lösungsgenossen hatten, deutlich abfällt. Daß neben der ungewöhnlichen Ausdehnung der Basis die übrigen Endflächen klein sein müssen, versteht sich ohne weiteres. Über das gelegentliche Größerwerden der einen oder andern

---

<sup>1</sup> Die besonders an Nr. 22 in Erscheinung tretende Tafeligkeit nach 110, die an Verbreiterung nach  $[1\bar{1}0]$  gebunden ist, erklärt sich wohl dadurch, daß der Kristall während des Wachstums auf dieser Fläche lag. Das Aussehen verändert sich, sobald 001 Aufliegefläche wird. Diese Tatsache konnte bei der mikroskopischen Durchmusterung des Materials mehrmals festgestellt werden.

<sup>2</sup> An keinen Kristallen, die aus Lösungen mit  $\text{KNO}_3$ -Beigabe gewonnen wurden, kamen die Flächen der [001]-Zone für sich allein zur Ausmessung. Es erübrigte sich daher eine Wertzusammenstellung nach Art der Tab. 7b und 8b. Aus dem gleichen Grund waren schon in Tab. 7b die Zweitausscheidungen übergangen worden.

gibt Tab. 10 den nötigen Aufschluß. Die seltene, nur an Nr. 28 und 30 beobachtete  $\varphi$ -Fläche sei noch eigens erwähnt. Auch muß bemerkt werden, daß der merkwürdige, ganz ungewohnt keilförmige Habitus der Nr. 31 (Fig. 1) nicht einen einmaligen Fall darstellt, sondern in den Kristallisationen aus entsprechenden Lösungen mit  $\text{KNO}_3$  wohl mit zwei Dutzend Individuen beobachtet wurde.

Tab. 11 gibt eine knappe Charakteristik der den verschiedenen Bildungsbedingungen entstammenden Kupfervitriolkristalle.

*Tab. 11. Charakteristik der unter verschiedenen Lösungsbedingungen gewachsenen Cu-Vitriolkristalle*

	Erstausscheidung	Zweitausscheidung	NaCl-Zusatz	$\text{KNO}_3$ -Zusatz
Habitus	Längere und kürzere Individuen. Durch angenähert gleiche Ausbildung von a und m flachprismatisch, aber seitlich abgerundet. Oft Neigung zu Tafeligkeit nach a oder m.	Gestreckt nach der c-Achse und tafelig nach m.	An den immer kürzer werdenden Kristallen wächst $\mu$ auf Kosten von a und erzeugt mit m eine prismatische Gestalt, deren seitliche Kanten wieder gerundet sind.	Kristalle meistens nach c dicktafelig. An der [001]-Begrenzung hat m etwa doppelt so großen Anteil wie $\mu$ .
001	fehlt	fehlt	Regelmäßig vorhanden, aber nie groß.	Im allgemeinen Hauptfläche, nach der die Kristalle dicktafelig sind.
$\bar{1}11$	Hauptendfläche	Wichtige Endfläche, aber durch t, q oder $\xi$ zurückgedrängt.	Wichtigste Endfläche, neben der nur noch t beachtliche Ausdehnung haben kann.	Gewöhnlich ganz unbedeutend, da 001 dominiert.

## Optischer Teil

### 1. Für den senkrechten Lichteinfall geeignete Prismen

Die Wellennormalengeschwindigkeit  $q$  des Kupfervitriols konnte, bei Beschränkung auf die Prismenmethode mit senkrechtem Lichteintritt, an 38 verschiedenen Kristallen untersucht werden. Einige derselben eigneten sich sogar für Messungen nach mehr als einer Richtung, nämlich 7 für je zwei und 1 für drei Fortpflanzungsrichtungen, sodaß die Lichtablenkung an 47 Prismen geprüft wurde. Da als Prismenflächen einfach die aus den Lösungen erhaltenen Kristallebenen — natürlich nur die am besten gebildeten — verwendet wurden, fallen die in Frage stehenden Lichtfortpflanzungsrichtungen mit den Normalen gewisser Wachstumsflächen zusammen, jenen nämlich, die als Eintrittsebenen dienten. Im Ganzen sind es derer neun. Samt der zugeordneten Prismenorientierung und einigen Besonderheiten, die späterhin Erwähnung finden, wurden sie in Tab. 12 zusammengestellt.

Ist der brechende Winkel kleiner als  $40^\circ$ , so sollten sich Ein- und Austrittsebene der Kupfervitriolprismen vertauschen lassen. Es könnte also jedes Prisma für die Ermittlung der Lichtgeschwindigkeiten nach zwei verschiedenen Richtungen hin verwendet werden. In Wirklichkeit war aber diese Umstellung nur bei je 3-4 Individuen der Prismengruppen I, II, VII und VIII ausführbar. Denn damit das Licht, welches senkrecht zur ersten Fläche eintritt, durch die zweite wieder austrete, muß sich mindestens ein Teil der Austrittsebene auf das durch die Kristallbegrenzung gegebene Polygon der Eintrittsfläche orthogonal projizieren lassen. Soll das Prisma in verdrehter Stellung ebenfalls verwendbar sein, so muß dieser Bedingung auch bei vertauschter Rolle der beiden Grenzflächen Genüge geschehen. Kommen die Flächen wegen des Dazwischentretens anderer Fazetten nicht zum direkten Schnitt, so wird wegen des eigenartigen Habitus der Substanz die Doppelforderung nur ausnahmsweise erfüllt sein. Ja, es braucht sogar einiges Glück, um überhaupt mehrere Prismen zu finden, welche der erforderlichen Bedingung wenigstens für eine Fortpflanzungsrichtung entsprechen. Da die Flächen zudem noch einheitlich spiegeln sollen, wird verständlich, daß die Absicht, die Lichtgeschwindigkeiten einer bestimmten Richtung an jeweils sechs Individuen zu messen,



Tab. 12. Orientierung und Eigenart der benutzten optischen Prismen

Lichtweg ⊥ zu	Gruppe	Prismenfläche E : A	L.-Nr.	Menge des Lös.-Gen.	
001	I	001 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	1-6	1.5 g KNO <sub>3</sub>	Die Kristalle 1, 10, 15 und 18 kehren in II wieder.
011	II	011 : 00 $\bar{1}$	7-12	1.5 g KNO <sub>3</sub>	Umkehrung von I. Vier Kr. schon für I benutzt. K 28 findet sich auch unter VII und VIII.
	III	011 : 0 $\bar{2}\bar{1}$	13-16	4-8 g NaCl	Gleichgerichteter Lichtweg wie in II, aber länger ; II und III sind in Tab. 17 zusammenge- nommen.
0 $\bar{1}\bar{1}$	IV	0 $\bar{1}\bar{1}$ : 00 $\bar{1}$	17-22	1.5 g KNO <sub>3</sub>	Eintrittsfläche klein.
$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$	V	$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	23-27	0.7 g KNO <sub>3</sub>	Langer Lichtweg. Ein Kristall infolge zweifelhafter Rechnungsergebnisse weggelassen.
021	VI	021 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	28	4-8 g NaCl	Lichtweg lang. Zur Berechnung der Indikatrix nicht herangezogen.
110	VII	110 : $\bar{1}00$	29-34	1.5 g KNO <sub>3</sub>	Hat die K 28, 78, 93 mit VIII gemeinsam. K 28 schon bei II erwähnt. Sehr geringe Schwankungen der q <sup>2</sup> -Werte. Mäder fand aber bedeutend größere Zahlen.
100	VIII	100 : $\bar{1}\bar{1}0$	35-40	1.5 g KNO <sub>3</sub>	Umstellung von VII ; 3 Kristalle gemeinsam. K 28 gehört auch zu II, K 75 zu X. L.-Nr. 38, 39 geben anscheinend zu hohe q <sup>2</sup> -Werte und wurden für die Durchschnittsbildung nicht berücksichtigt, obwohl L.-Nr. 38 Mäders Messungen bestätigt.
1 $\bar{2}0$	IX	1 $\bar{2}0$ : $\bar{1}10$	41-46	1.5 g KNO <sub>3</sub> 4 g NaCl	Langer Lichtweg.
1 $\bar{1}0$	X	1 $\bar{1}0$ : $\bar{1}00$	47	1.5 g KNO <sub>3</sub>	Nur ein einziger Kristall (K 75), schon für VIII gebraucht.

auf Schwierigkeiten stieß und für die Gruppen III, V (die Messungen an einem sechsten Individuum führten nur auf unbefriedigende Zahlen), VI und X überhaupt nicht zu verwirklichen war (vgl. Tab. 12).

## 2. Das Instrument und das Messungsverfahren

Alle Messungen erfolgten mit einem Fueßschen Goniometer II, das gerade von der gründlichen Revision zurückgekommen war. Leider zeigten sich während der Arbeit einige störende Fehler. Die Scheiben mit der Gradteilung und den beiden Nonien waren nicht vollkommen zentriert. Das hatte zur Folge, daß die Größe einer Drehung an den beiden Nonien verschieden abgelesen wurde. Die Differenz lag, je nach der gegenseitigen Stellung, zwischen  $-8\frac{1}{4}'$  und  $+5\frac{1}{2}'$ . Für die einzelne Drehung war natürlich das Mittel beider Ablesungen zu nehmen. Sollte aber von einer gegebenen Lage aus eine Drehung um einen bestimmten Winkel vorgenommen werden, so lagen die Verhältnisse schwieriger. Um sukzessive Annäherungen zu vermeiden, wurde für eine volle Umdrehung, in Abständen von  $5^\circ$  zu  $5^\circ$ , die Differenz der beiden Noniusablesungen in geeignetem Maßstab auf Millimeterpapier aufgetragen. Aus den so erhaltenen Kurven konnte dann für jedes Azimut die zugehörige Korrektur sofort abgelesen werden.

Der genannte Zentrierungsfehler hatte noch weitere unangenehme Folgen. Beim Drehen des Kristalls oder des Fernrohrs entfernte sich bald der eine, bald der andere Nonius vom Limbus auf einen Abstand, der im ungünstigsten Falle etwa ein Drittel des Intervalles zweier benachbarter Skalateilchen erreichte. An anderer Stelle schienen sich die beiden Ränder etwas zu reiben. Die Enden der Teilstriche verloren dadurch an Schärfe. Auch paßten sich die Noniusteilchen nicht überall genau den Limbusteilen richtig an. Diesen Fehlern des Instrumentes mag es zuzuschreiben sein, daß sich bei besten Spektren, je nach Stellung, Ablenkungsunterschiede bis zu  $\frac{1}{2}'$  ergaben.

Die *Messung der Prismenwinkel* bietet keine Schwierigkeit. Es sind die an den beiden Nonien erhaltenen Differenzen einfach zu mitteln. Im übrigen wurde jeder Prismenwinkel mindestens dreimal, meistens aber fünfmal bestimmt, und zwar bei jeweils veränderter Stellung des Limbus. Die hieraus gemittelten Werte sind in Tab. 15 zusammengestellt. Daß sie großen Schwankungen unterliegen, ist nach allem, was über die Kristallographie des Kupfervitriols feststeht, nicht sehr erstaunlich. Die kleinste und größte Schwankung zeigt sich mit ungefähr  $8'$  und  $33'$  an den Prismengruppen VII und VIII. Wegen der verhältnismäßigen Kleinheit des Prismenwinkels  $\Gamma$  beeinflußt ein bei

seiner Bestimmung unterlaufener Fehler  $d\Gamma$  die Lichtgeschwindigkeit stärker, als wenn  $\Gamma$  größer wäre.

Um die Eintrittsebene des Prismas normal zum auffallenden Lichtstrahl zu bringen, wurde nach Zentrierung und Justierung des Kristalls, bei festgeschraubtem Teilkreis das Fernrohr auf den Kollimatorsplatt eingestellt und, nach Ablesung des Winkels, in geeignetem Sinne gegen den Kollimator hingedreht, bis das an der Eintrittsebene reflektierte Spaltbild genau auf das Fadenkreuz zu liegen kam. Der Winkel nun, um den der Kristall bei arretiertem Fernrohr dem einfallenden Licht entgegengedreht werden muß, damit senkrechte Inzidenz eintritt, ist gleich dem halben Supplement der Differenz von Direkt- und Reflexionsstellung des Fernrohrs. Um diesen Wert ist die mittlere Reflexionsablesung an den beiden Nonien zu verkleinern, bzw. zu vergrößern. Der errechnete Winkel ist durch den der gezeichneten Korrekturkurve zu entnehmenden halben Fehlbetrag dieses Azimuts, unter Berücksichtigung des Vorzeichens, zu ergänzen. Das Rechnungsschema der Tab. 13 veranschaulicht die Methode.

Tab. 13. Rechnungsschema für die Normalstellung der Eintrittsfläche

	1. Nonius	2. Nonius	1. Nonius gemittelt
1. Direkter Durchgang	165°24 $\frac{1}{2}'$	345°16 $\frac{1}{4}'$	165°20 $\frac{3}{8}'$
2. Reflexionsstellung	235°55 $\frac{1}{4}'$	55°51 $\frac{3}{4}'$	235°53 $\frac{1}{2}'$
3. Differenz	70°30 $\frac{3}{4}'$	70°35 $\frac{1}{2}'$	70°33 $\frac{1}{8}'$
4. Supplementswinkel			109°26 $\frac{7}{8}'$
5. Kristalldrehung			54°43 $\frac{7}{16}'$
6. Theoret. Normalst.	181°10 $\frac{1}{16}'$	1°10 $\frac{1}{16}'$	181°10 $\frac{1}{16}'$
7. Korrektur n. Kurve	+ 3 $\frac{3}{4}'$	— 3 $\frac{3}{4}'$	
8. Berechn. Normalst.	181°13 $\frac{13}{16}'$	1°06 $\frac{5}{16}'$	
9. Kontrollablesung	181°13 $\frac{3}{4}'$	1°06 $\frac{1}{4}'$	

Gelingt die Senkrechtstellung nicht mit hinreichender Genauigkeit, so weicht der gemessene Ablenkungswinkel  $\Delta_g$  um eine Kleinigkeit vom theoretischen Wert  $\Delta_t$  ab. Zur Abklärung der Größenordnung dieser Variation  $\delta$  wurde für einige kleine Auffallswinkel  $i_1$  der Unterschied  $\delta = \Delta_g - \Delta_t$  berechnet. Natürlich ist ein isotropes Medium vorausgesetzt und mit Rücksicht auf die obwaltenden Verhältnisse  $n = 1,55$  und  $\Gamma = 25^\circ$  angenommen. Über die Rechnungsergebnisse orientiert Tab. 14. Darin bedeutet  $r_1$  den leicht zu bestimmenden Brechungswinkel an der Eintrittsebene. Für den entsprechenden Winkel

Tab. 14. Variation  $\delta$   
des Ablenkungswinkels  $\Delta$  bei kleiner Abweichung  $i_1$  von senkrechter Inzidenz

$i_1$	$r_1$	$i_2$	$\delta$
00'	00'00''	40°55'27''	00'00''
+ 15'	09'41''	40°37'28''	— 02'59''
— 15'		41°13'29''	+ 03'02''
+ 10'	06'27''	40°43'28''	— 01'59''
— 10'		41°07'27''	+ 02'00''
+ 05'	03'14''	40°49'26''	— 01'01''
— 05'		41°01'28''	+ 01'01''
+ 04'	02'35''	40°50'39''	— 00'48''
— 04'		41°00'15''	+ 00'48''
+ 03'	01'56''	40°51'51''	— 00'36''
— 03'		40°59'02''	+ 00'35''
+ 02'	01'18''	40°53'02''	— 00'25''
— 02'		40°57'52''	+ 00'25''
+ 01'	00'39''	40°54'14''	— 00'13''
— 01'		40°56'39''	+ 00'12''
+ 1/2'	00'19''	40°54'51''	— 00'06''
— 1/2'		40°56'02''	+ 00'05''

an der Austrittsebene kommt  $r_2 = \Gamma - r_1$ . Mit ihm wird  $i_2$  erhalten. Da die Beziehung  $i_1 + i_2 = \Gamma + \Delta$  unschwer  $\Delta_g$  liefert, ergibt sich wegen  $\Delta_t = 15^\circ 55' 27''$  sofort die gesuchte Differenz  $\delta$ . Werden  $i_1$  und  $i_2$  vom zugehörigen Grenzebenenlot aus gegen die brechende Kante hin gemessen, so sind sie mit dem Minuszeichen zu behaften;  $r$  selber hat das gleiche Vorzeichen wie  $i$ . Wird nun mit dem für  $i_1 = \pm 15'$  angegebenen Winkel  $i_2$  der Brechungsindex nach der für senkrechte Inzidenz gültigen Formel berechnet, so kommt 1,54063 bzw. 1,55936. Der Fehler beträgt also je etwa 9 Einheiten der dritten Dezimale. Die entsprechenden Geschwindigkeitsquadrate sind 0,421312 und 0,411251. Die Variation gegenüber dem Sollwert 0,416233 erreicht somit ungefähr 5 Einheiten der dritten Dezimale.

Die Ablenkung  $\Delta$  wurde an jedem der 47 Prismen mit mindestens drei verschiedenen Normalstellungen der Eintrittsebene bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Heliumgasentladungsröhre mit den drei wahrnehmbaren Linien 5876 Å (gelb), 5016 Å (grün) und 4471 Å (violett). Für jede Stellung eines beliebigen Prismas wurde  $\Delta$  von  $n'_x$ -gelb bis

zu  $n''_v$ -violett und wieder zurückkehrend von  $n''_v$ -violett nach  $n'_x$ -gelb gemessen. Die gewonnenen Winkel — im ganzen mindestens sechs für jede Spektrallinie — wurden gemittelt und als Durchschnittsgrößen in Tab. 15 aufgenommen<sup>1</sup>. Da bei gegebener Farbe die Lichtgeschwindigkeit für alle Prismen gleicher Orientierung konstant ist oder wenigstens konstant sein sollte, muß, wie sich aus der selbstverständlichen Beziehung  $q \sin(\Gamma + \Delta) = \sin \Gamma$  leicht zeigen läßt,  $\Delta$  mit wachsendem  $\Gamma$  zunehmen. Tab. 15 bezeugt das, von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B. L.-Nr. 19 und 21), geradezu glänzend. Doch dürfen kleine Unregelmäßigkeiten im Zuwachsverhältnis nicht übersehen werden.

### 3. Die Variation der Lichtgeschwindigkeit bei vorgegebener Richtung

Mit Rücksicht auf die späteren Berechnungen wurden nicht die einfachen Lichtgeschwindigkeiten, sondern deren Quadrate ermittelt. Nimmt  $\Delta$  bei festem  $\Gamma$  um eine Viertelsminute zu, so nimmt  $q^2$  im extremsten, bei Kupfervitriol noch möglichen Fall um etwa 6 Einheiten der fünften Dezimale ab. Daraus folgt, daß  $\Delta$  sehr genau sein muß, damit  $q^2$  auf einige Einheiten der fünften Dezimale richtig bekommen wird. Zur Verhütung weiterer Ungenauigkeiten, die sich bei den späteren Rechnungen durch Abrundungsfehler einschleichen könnten, wurden alle  $q^2$ -Werte auf sechs Dezimalen angegeben. Tab. 17, deren fortlaufende Numerierung mit der von Tab. 15 völlig übereinstimmt, enthält die ermittelten Werte. Um gewisse Vergleiche zu erleichtern, sind auch die K-Nummern aufgeführt. Für jede Fortpflanzungsrichtung wurde außerdem das arithmetische Mittel  $M$  der 6-10 zusammengehörigen  $q^2$ -Werte für alle Farben berechnet und in Tab. 17 ebenfalls vermerkt. Seine Abweichungen  $v$  von den einzelnen « Beobachtungsgrößen » können als Maß für die vielgestaltigen, bei der Einstellung, Ablesung usw. unterlaufenen Zufallsfehler gelten. Mit der Zunahme von  $v$  vermindert sich die Zuverlässigkeit der  $q^2$ -Durchschnitte. Darum wurde diesen der mittlere Fehler  $m_M$  in Einheiten

<sup>1</sup> In dieser Tabelle hat jede Messungsreihe ihre eigene, bereits in Tab. 12 genannte Laufnummer (L-Nr. 1-47). Die danebenstehende K-Zahl bezeichnet die Nr. des Kristalls, an welchem die Messung ausgeführt wurde. Kehrt K wieder, so bedeutet das, daß der betreffende Kristall zur Bestimmung der  $q$ -Werte für zwei, bzw. drei Richtungen diente.



Tab. 15. Prismenwinkel  $\Gamma$  und Ablenkungswinkel  $\Delta$  der verschiedenen Farben für senkrechte Inzidenz

I.-Nr	K	E : A	$\Gamma$	gelb <sub>1</sub>	gelb <sub>2</sub>	grün <sub>1</sub>	grün <sub>2</sub>	violett <sub>1</sub>	violett <sub>2</sub>
I									
1	15	001 : 011	29°43,375'	18°59,958'	20°01,375'	19°13,188'	20°16,792'	19°26,208'	20°30,417'
2	18		44,219'	19°00,125'	20°01,667'	14,042'	17,500'	26,500'	31,833'
3	25		40,375'	18°57,083'	19°58,000'	10,625'	13,958'	23,333'	28,583'
4	27		29,563'	46,333'	46,792'	00,083'	02,042'	11,958'	16,000'
5	10		30,750'	47,542'	48,000'	01,375'	03,417'	13,625'	17,750'
6	1		41,438'	57,417'	58,667'	11,375'	14,375'	24,042'	28,396'
II									
7	15	011 : 001	29°43,375'	19°26,000'	19°58,917'	19°40,875'	20°14,708'	19°53,750'	20°28,708'
8	17		40,250'	23,396'	56,333'	38,375'	11,833'	52,229'	26,875'
9	10		30,750'	13,375'	45,792'	27,750'	01,042'	40,875'	15,125'
10	1		41,438'	25,083'	58,042'	39,500'	13,458'	54,125'	28,083'
11	18		44,219'	27,438'	20°00,229'	42,167'	16,292'	55,813'	30,479'
12	28		58,113'	41,708'	20°14,917'	56,583'	30,938'	20°09,938'	45,479'
III									
13	20	011 : 021	20°04,417'	11°30,896'	11°48,479'	11°38,583'	11°57,563'	11°45,750'	12°03,771'
14	34		19°50,425'	21,667'	38,750'	29,333'	46,604'	36,438'	11°53,750'
15	41		20°08,525'	33,833'	51,250'	41,375'	59,354'	48,500'	12°07,208'
16	35		20°02,125'	29,479'	46,771'	37,594'	55,146'	44,260'	12°02,844'
IV									
17	3	011 : 001	27°33,475'	16°58,740'	17°51,208'	17°10,781'	18°04,906'	19°22,114'	18°16,969'
18	29		44,375'	17°08,479'	18°01,583'	20,813'	15,646'	32,229'	28,333'
19	30		46,104'	10,188'	03,521'	22,583'	17,458'	34,146'	30,000'
20	31		43,625'	07,708'	00,917'	20,521'	15,208'	32,250'	28,000'
21	32		48,708'	12,313'	06,021'	24,792'	20,000'	36,271,	32,625'
22	33		46,325'	10,375'	03,229'	22,469'	17,396'	33,833'	29,417'

L-Nr.	K	E : A	$\Gamma$	gelb <sub>1</sub>	gelb <sub>2</sub>	grün <sub>1</sub>	grün <sub>2</sub>	violett <sub>1</sub>	violett <sub>2</sub>
V									
23	65	121 : 111	21°39,875'	12°35,750'	12°58,563'	12°44,125'	13°07,708'	12°52,000'	13°12,583'
24	56		48,375'	41,500'	13°04,938'	50,146'	14,063'	58,354'	22,479'
25	70		37,500'	34,135'	12°56,990'	42,458'	05,938'	50,563'	14,250'
26	71		36,208'	33,073'	56,042'	41,396'	04,938'	49,688'	13,063'
27	69		36,375'	33,375'	56,125'	41,708'	05,125'	50,083'	13,167'
VI									
28	77	021 : 011	20°01,125'	11°41,167'	11°47,396'	11°49,292'	11°55,708'	11°58,313'	12°03,813'
VII									
29	93	110 : 100	26°17,988'	16°15,750'	16°49,167'	16°27,833'	17°01,833'	16°39,375'	17°13,313'
30	91		14,800'	13,063'	46,125'	25,167'	16°58,792'	36,646'	10,438'
31	84		22,775'	19,646'	53,146'	31,708'	17°05,771'	43,042'	16,833'
32	78		16,700'	14,521'	47,875'	26,521'	00,396'	37,917'	11,521'
33	28		21,613'	18,958'	52,333'	30,917'	04,729'	42,229'	16,188'
34	67		15,625'	13,646'	46,938'	26,021'	16°59,583'	37,208'	10,333'
VIII									
35	93	100 : 110	26°17,988'	15°56,792'	16°50,479'	16°08,229'	17°03,083'	16°18,708'	17°14,604'
36	96		15,125'	54,063'	47,500'	05,521'	16°59,917'	16,375'	11,917'
37	80		14,775'	53,958'	47,271'	05,229'	59,833'	16,306'	11,479'
38	78		16,700'	54,583'	48,125'	06,063'	17°00,729'	16,375'	11,875'
39	28		21,613'	56,792'	50,750'	07,917'	17°03,042'	18,646'	15,063'
40	75		48,250'	32,146'	24,146'	15°43,104'	16°36,354'	15°53,958'	16°47,646'
IX									
41	53	120 : 110	22°37,125'	13°09,333'	13°47,958'	13°18,292'	13°57,958'	13°26,250'	14°06,917'
42	50		36,500'	09,042'	47,583'	17,875'	57,583'	26,417'	06,688'
43	92		38,625'	10,583'	49,250'	19,479'	59,313'	27,917'	08,688'
44	90		30,292'	04,438'	42,667'	13,313'	52,688'	22,229'	02,771'
45	86		31,900'	05,875'	44,271'	14,792'	54,188'	23,083'	03,813'
46	79		28,575'	02,896'	41,104'	11,708'	51,250'	19,979'	00,438'
X									
47	75	110 : 100	20°55,550'	20°11,688'	21°34,063'	20°27,167'	21°51,438'	20°42,063'	22°08,979'

der 6. Dezimale beigeschrieben. Die Kleinheit überrascht, denn der Fehler mancher Einzelmessung ist beträchtlich größer als  $3 m_M$ . Genauer als die Lichtgeschwindigkeit sollte nach allgemeiner Erfahrung die Doppelbrechung zu bestimmen sein. Das trifft denn auch zahlenmäßig nachweisbar zu. An Ausnahmen fehlt es indessen nicht. Zur Orientierung sind in Tab. 16 neben die  $m_M$ -Durchschnitte noch die Durchschnitte der mittleren Fehler von  $q_1^2 - q_2^2$  gesetzt. Und allen diesen Zahlen geht der Durchschnitt der mittleren Fehler  $m$  der Einzelmessungen<sup>1</sup> voran. Das starke Ansteigen gegen violett hin ist wegen der schwierigen Einstellbarkeit dieser Linien verständlich.

Tab. 16. Fehler der Geschwindigkeitsquadrate und ihrer Differenzen in Abhängigkeit von der Farbe

	gelb			grün			violett		
	$q_1^2$	$q_2^2$	$q_1^2 - q_2^2$	$q_1^2$	$q_2^2$	$q_1^2 - q_2^2$	$q_1^2$	$q_2^2$	$q_1^2 - q_2^2$
Einzelwerte	58	60	35	65	55	42	93	104	84
Endwerte	23	24	15	26	28	17	37	41	34

Auf Schärfe der Spektren und Anpassung ihrer Helligkeit an die Empfindlichkeit des Auges wurde streng geachtet. Bei den Prismen der Gruppen III, V und VI hatte das Licht einen verhältnismäßig langen Weg im Kristall zurückzulegen. Es wurde dadurch stärker als sonst absorbiert. Helligkeitsverminderung ergab sich aber auch bei geringer Ausdehnung der Eintrittsfläche, mochte diese nun von Natur aus klein gewesen sein oder wegen ihrer Unvollkommenheiten eine gewisse Bedeckung mit Tusche erfahren haben. In allen diesen Fällen zeigten vorab die gelben und violetten Linien eine spürbare Beeinträchtigung ihrer Einstellschärfe. Aber in den Resultaten lassen sich keine besonderen Abweichungen nachweisen. Das berechtigt zur Annahme, daß die Beschaffenheit der Spektrallinien keine überdurchschnittlichen Fehler veranlaßt habe.

Trotz aller Schwankungen, die Tab. 17 aufzeigt, liegen die  $q^2$ -Werte überraschend nahe an ihren Durchschnittszahlen. Keine 20 % der festgestellten Abweichungen beeinflussen die vierte Dezimale mit einer

<sup>1</sup> Berechnet nach der Formel  $m^2 = [vv] : (n - 1)$ . Dementsprechend ist  $m_M^2 = [mm] : n$ .

vollen Einheit oder gar mehr. Für gelbes und grünes Licht sind es sogar nur 12,8 bzw. 11,7 %, während für die violetten Linien naturgemäß ein größerer Anteil festgestellt wird, nämlich 35,1 %. Abgesehen vom Sonderfall der nicht in Rechnung gezogenen L-Nr. 38, 39, beträgt die größte Differenz nur 2,58 Einheiten der vierten Dezimale. Gleichwohl haben unter den 258 gemittelten Geschwindigkeitsquadraten 91 einen Fehler, der, wenn er zuweilen nicht allzu beträchtlich ist, doch die Größe  $3m$  des mittleren Fehlers einer Einzelbeobachtung überschreitet. Solche überdurchschnittliche Abweichungen sind aber nicht an gewisse Prismen gebunden, sondern finden sich regellos über alle Beobachtungsreihen zerstreut. Darum lassen sich nur zwei Prismen namhaft machen (L-Nr. 7, 31), bei denen die Abweichungen  $> m$  alle sechs Spektrallinien erfassen, und bloß drei (L-Nr. 9, 20, 46), wo sie sich über mindestens fünf Linien erstrecken. Im Mittel trifft es auf ein Prisma bloß 2,6  $q^2$ -Werte mit überdurchschnittlichem Fehler. Es ist darum wahrscheinlich, daß auch die größeren Schwankungen der Geschwindigkeitsquadrate zumeist bloßen Zufallscharakter haben. Aus dem Umstand aber, daß unterdurchschnittliche Fehler bei acht Prismen über alle Linien durchhalten und daß bei elf weiteren Prismen von den sechs Linien nur eine einzige einen überdurchschnittlichen Fehler ergab, darf auf eine erfreuliche Güte der Messungen geschlossen werden. Übrigens wurden an mehreren Prismen, die zu auffallenden Schwankungen der Resultate führen, die Messungen wiederholt, ohne daß sich aber Anlaß zu merklichen Korrekturen geboten hätte (L-Nr. 2, 6, 10, 38, 39).

Ein gegensätzliches Verhalten zeigen die zehn Prismen mit der Eintrittsebene 011. Sechs von ihnen (L-Nr. 7-12) haben  $00\bar{1}$ , vier (L-Nr. 13-16)  $02\bar{1}$  als Austrittsebene. Sie sollten alle die gleichen  $q^2$ -Werte ergeben. Nun sind aber die der ersten Gruppe im Durchschnitt um 1,2 Einheiten der vierten Dezimale größer als die der zweiten, wobei der Unterschied gegen kürzere Wellenlänge hin von 1,7 auf 0,8 abnimmt. L-Nr. 10 fällt aus dem Rahmen heraus und bildet gewissermaßen das Bindeglied zwischen den beiden Gruppen.

Geringfügig sind die Messungsfehler in den Prismenreihen IV, V und VII. Umso mehr überrascht es, daß im letzteren Fall J. Mäder an drei Kristallen Werte erhielt, die unter sich teilweise recht gut übereinstimmen, aber im Vergleich zu den neuen Werten um ca. 3,8 Einheiten der vierten Dezimale höher sind — ein Unterschied, wie

Tab. 17. Die Dezimalstellen der Lichtgeschwindigkeitsquadrate mit ihren Mittelwerten  $M$  und deren zugehörigen mittleren Fehlern  $m_M$

L-Nr.	K	E : A	$q_1^2$ -gelb	$q_2^2$ -gelb	$q_1^2$ -grün	$q_2^2$ -grün	$q_1^2$ -violett	$q_2^2$ -violett	
I	1	15	001 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	435254	422050	432334	418871	429502	416106
	2	18		379	178	336	916	628	6010
	3	25		230	086	232	784	459	5867
	4	27		247	035	165	837	540	5957
	5	10		238	043	141	816	438	5864
	6	1		391	183	303	935	541	6082
	M			435290	422096	432252	418860	429518	415981
$m_M$			30	28	35	24	28	42	
II	7	15	011 : 00 $\bar{1}$	429547	422561	426359	419297	423641	416450
	8	17		417	406	198	193	266	125
	9	10		493	510	366	310	553	401
	10	1		315	313	222	123	132	145
	11	18		425	477	274	163	399	283
	12	28		446	526	316	275	548	372
III	13	20	011 : 02 $\bar{1}$	345	302	241	131	382	334
	14	34		225	277	083	147	207	332
	15	41		293	348	262	181	432	150
	16	35		285	342	004	046	339	057
	M			429379	422406	426233	419187	423390	416265
$m_M$			32	33	36	27	51	43	
IV	17	3	0 $\bar{1}\bar{1}$ : 00 $\bar{1}$	435114	422021	432074	418732	429182	415878
	18	29		107	2016	1994	681	9153	718
	19	30		062	1943	1940	646	9068	723
	20	31		129	2000	1893	609	8973	621
	21	32		115	1941	1980	643	9137	710
	22	33		064	2063	2019	712	9196	908
	M			435099	421997	431983	418671	429118	415760
$m_M$			12	19	26	19	34	45	
V	23	65	$\bar{1}21$ : $1\bar{1}\bar{1}$	430042	421802	426985	418575	424144	415831
	24	56		165	774	7037	585	102	680
	25	70		012	737	6966	573	036	670
	26	71		064	735	7010	585	011	742
	27	69		095	848	7042	661	011	849
	M			430076	421779	427008	418596	424061	415754
$m_M$			26	21	15	16	27	37	
VI	28	77	021 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	424293	421816	421067	418549	417533	415405
VII	29	93	110 : $1\bar{0}0$	429086	420184	425825	416903	422755	413971
	30	91		074	235	797	6941	733	3956



L-Nr.	K	E : A	q <sub>1</sub> <sup>2</sup> -gelb	q <sub>2</sub> <sup>2</sup> -gelb	q <sub>1</sub> <sup>2</sup> -grün	q <sub>2</sub> <sup>2</sup> -grün	q <sub>1</sub> <sup>2</sup> -violett	q <sub>2</sub> <sup>2</sup> -violett	
	31	84	110 : $\bar{1}00$	429146	420265	425907	417010	422906	414198
	32	78		120	221	877	6972	840	4125
	33	28		061	205	847	7006	849	4090
	34	67		108	215	760	6930	757	4176
	M			429099	420221	425836	416960	422807	414086
	m <sub>M</sub>			13	11	22	18	28	42
VIII	35	93	100 : $\bar{1}\bar{1}0$	434300	419842	431140	416581	428283	413644
	36	96		4393	19951	1216	6727	8248	3656
	37	80		4340	19929	1215	6666	8185	3686
	38*	78		4615	20155	1435	6886	8419	4035
	39*	28		5144	20617	2070	7439	9146	4375
	40	75		4302	19839	1176	6576	8122	3600
	M			434334	419890	431187	416638	428210	413647
	m <sub>M</sub>			22	29	18	36	36	18
IX	41	53	$1\bar{2}0 : \bar{1}10$	432817	419681	429706	416394	426975	413489
	42	50		760	645	691	357	759	403
	43	92		763	636	679	335	790	301
	44	90		789	693	685	375	606	083
	45	86		695	570	583	294	724	157
	46	79		893	775	804	408	940	401
	M			432786	419667	429691	416361	426799	413306
	m <sub>M</sub>			27	28	29	17	56	64
X	47	75	$1\bar{1}0 : \bar{1}00$	435835	419707	432696	416665	429724	413282

er, von L-Nr. 38, 39 abgesehen, am jetzigen Beobachtungsmaterial überhaupt nie gefunden wurde. Interessanterweise stimmt aber das Mittel von L-Nr. 7-16 für gelb mit den Weberschen Messungen bis auf 3 bzw. 5 Einheiten der sechsten Dezimale überein.

Ganz absonderlich verhält sich die Gruppe VIII. Vier Prismen lieferten gut übereinstimmende Werte, die beiden andern aber (L-Nr. 38, 39) sehr stark abweichende. Der Unterschied gegenüber dem jeweils kleinsten q<sup>2</sup>-Wert beträgt durchschnittlich 3,28 bzw. 8,69 Einheiten der vierten Dezimale. Obgleich Nachmessungen die abnormen Zahlen bestätigten, erschien es nicht statthaft, die Resultate aller Prismen dieser Gruppe einfach zu mitteln. Darum wurden L-Nr. 38, 39 kurzweg außer acht gelassen und durch einen Stern gekennzeichnet. Ob zu Recht? J. MÄDER hat für die gleiche Fortpflanzungsrichtung an zwei Kristallen Werte erhalten, die im Mittel noch um 1,5 Einheiten der vierten Dezimale höher liegen als die der Zahlenreihe L-Nr. 38. Mäders Werte fallen also zwischen L-Nr. 38 und L-Nr. 39.

Aufschlußreich sind die  $q^2$ -Schwankungen der Prismen mit vertauschten Ein- und Austrittsebenen. L-Nr. 40, 47 (K 47) fallen außer Diskussion, weil keine Kristalle gewonnen werden konnten, die zu L-Nr. 47 Vergleichszahlen geliefert hätten. Von den übrigen Kristallen zeigen Spektrallinien, für die in der einen Orientierung überdurchschnittliche  $q^2$ -Fehler erhalten werden, in der anderen Stellung vorzugsweise kleine bis mittlere Abweichungen (L-Nr. 6, 10 und 29, 35). Sind in L-Nr. 7 die Geschwindigkeitsquadrate durchwegs mit sehr großen Abweichungen behaftet, so ergibt L-Nr. 1, mit Ausnahme der stärkst abgelenkten Welle, recht geringe Differenzen. Ähnlich, wenn auch weniger regelmäßig, ist das Verhalten von L-Nr. 5, 9, während dem unruhigen Fehlerverlauf des Prismas L-Nr. 2 erstaunlicherweise die ideale Brechung von L-Nr. 11 gegenübersteht. Noch idealer ist L-Nr. 32 als Gegenstück der ausgeschlossenen Orientierung L-Nr. 38. Dem singulären Prisma L-Nr. 39 sind L-Nr. 12, 33 zugeordnet. Beide Prismen verzeigen zwar zwei überdurchschnittliche Fehler. Für das erstere bewegen sie sich einigermaßen um den Mittelwert der ganzen Gruppe, beim zweiten macht sogar die Höchstdifferenz nur 46 Einheiten der letzten Dezimale aus. So bestätigt sich an L-Nr. 33, 39 von neuem (vgl. L-Nr. 2, 11), daß bei vertauschten Rollen der Flächen eines Prismas ein Wechsel von reichlich fehlerhaften  $q^2$ -Bestimmungen zu sehr zuverlässigen möglich sein kann.

Abschließend läßt sich sagen, daß die Variation, der  $q^2$  für eine gegebene Richtung von Kristall zu Kristall unterliegt, sich ziemlich restlos durch mancherlei Messungszufälligkeiten erklärt. Wegen der Vizinalflächen, welche für den Kupfervitriol charakteristisch sind, werden überhaupt nicht streng übereinstimmende Richtungen miteinander verglichen. Und daß schon kleine Richtungsänderungen die Geschwindigkeitsquadrate merklich zu beeinflussen vermögen, folgt aus der Tatsache, daß es in der zu  $n_\beta$  senkrechten Ebene Richtungen gibt, wo eine Änderung von einem halben Grad — bei der Neigung des Kupfervitriols zu Vizinalen oft erfüllt —  $q^2$  um mehr als eine Einheit der vierten Dezimale größer oder kleiner macht. Da die Vizinalen selber eine gewisse Wölbung der Kristallflächen verursachen, kann auch der Prismenwinkel von Stelle zu Stelle etwas variieren. Mäßer maß an ausgezeichneten Flächen Unterschiede von nahezu einer Minute ! Des weiteren ist zu beachten, daß bei dickern Kristallen, sobald das Fernrohr nicht streng auf unendlich eingestellt ist, wegen

des nichtparallelen Strahlenganges merkliche Messungsfehler unterlaufen. Überkreuzen sich die Spektren oder kommen sich die Linien sonstwie nahe, so sind scharfe Einstellungen erschwert, selbst wenn das eine Liniensystem mit vorgehaltenem Nicol ausgelöscht wird. Schließlich sollten auch Kontrastwirkungen nie unterschätzt werden. Von der Prismengruppe VIII abgesehen, dürften sich auf diese Weise alle Fehler und Besonderheiten verstehen lassen, ohne daß stoffliche Verschiedenheiten (wechselnder Wassergehalt, Beimengung der Lösungsgenossen usw.) anzunehmen wären.

Selbst die ungewöhnlichen Differenzen in der Prismengruppe VIII und die beträchtlichen Abweichungen gegenüber den Mäderschen Messungen für die Inzidenzen senkrecht zu 110 und 100 können aus der Vizinalenbildung verstanden werden. Die Kristalle, an denen die vorliegenden Messungen ausgeführt wurden, entstammen ja ganz anderen Lösungsbedingungen als die Mäderschen. Der Winkel 110 : 100 weicht am neuen Material um mehrere Minuten von jenem ab, den MÄDER festgestellt hat. Das deutet darauf hin, daß je nach den Kristallisationsbedingungen andere Vizinalen ausgebildet werden, sodaß also gar nicht die gleichen Fortpflanzungsrichtungen untersucht wurden. Da es aber unmöglich ist zu sagen, welche Vizinale die richtige 110- oder 100-Fläche ist, besteht auch kein Grund, das eine oder das andere Meßresultat als richtiger zu bezeichnen. Jedenfalls legen die in der Mäderschen und vorliegenden Arbeit festgestellten großen Schwankungen in den Lichtgeschwindigkeiten gleicher Richtungen den Schluß nahe, daß deren Ursache nicht in rein subjektiven Meßfehlern begründet sei.

#### **4. Berechnung der Polarisationskonstanten**

Obwohl die optischen Konstanten des Kupfervitriols schon verschiedentlich bestimmt wurden, scheint es trotzdem von Interesse zu sein, nochmals darauf zurückzukommen. Denn als Durchschnittsergebnisse mehrerer Prismen verbürgen die  $q^2$ -Werte der Tab. 17 eine innere Sicherheit, die bisher wohl kaum je erreicht worden ist. Überdies werden die für alle Farben sich gleichbleibenden Fortpflanzungsrichtungen des Lichtes die Rechnungen wesentlich vereinfachen.

Dem Verfahren, das sich weitgehend auf Mäders Arbeit stützt, wird ein gewöhnliches Rechtssystem zugrunde gelegt, dessen

x-Achse die Außennormale der 110-Fläche ist, während die y-Achse in 110 selber liegt und nach rechts zeigt und die z-Achse mit der positiven c-Achse des Kristalls zusammenfällt.

Aus der Indikatrixgleichung

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{12}xy + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx = 1 \quad (1)$$

folgen die beiden Ausdrücke :

$$\begin{aligned} q_1^2 + q_2^2 &= L_{11}\psi_1^2 + L_{22}\psi_2^2 + L_{33}\psi_3^2 + 2L_{12}\psi_1\psi_2 + 2L_{23}\psi_2\psi_3 + 2L_{31}\psi_3\psi_1 \\ q_1^2 q_2^2 &= P_{11}\psi_1^2 + P_{22}\psi_2^2 + P_{33}\psi_3^2 + 2P_{12}\psi_1\psi_2 + 2P_{23}\psi_2\psi_3 + 2P_{31}\psi_3\psi_1 \end{aligned} \quad (2)$$

Darin werden durch  $\psi_i$  die Richtungscosinus der Wellennormalenrichtungen bezeichnet. Da sie mit Senkrechten zu Wachstumsflächen

Tab. 18. *Quadrate und Produkte der Richtungscosinus des Lichtweges durch die Prismen*

Inzid.	$\psi_1^2$	$\psi_2^2$	$\psi_3^2$	$\psi_1\psi_2$	$\psi_2\psi_3$	$\psi_3\psi_1$
I 001	0,035135	0,057232	0,907633	0,044842	0,227917	0,178576
II 011	0,218913	0,031387	0,749700	0,082892	0,153399	0,405116
III 011	0,218913	0,031387	0,749700	0,082892	0,153399	0,405116
IV 011	0,014162	0,328354	0,657486	0,068191	0,464638	0,096493
V 121	0,000943	0,554703	0,444355	0,022868	0,496473	0,020467
VII 110	1,000000	—	—	—	—	—
VIII 100	0,806224	0,193776	—	0,395256	—	—
IX 120	0,032381	0,967619	—	0,177009	—	—
X 110	0,294243	0,705757	—	0,455702	—	—

des Kupfervitriols identisch sind, lassen sie sich aus den Barkerschen Werten leicht berechnen (Tab. 18).  $L_{ik}$  und  $P_{ik}$  sind einfache Funktionen der Polarisationskonstanten, nämlich

$$\begin{aligned} L_{11} &= a_{22} + a_{33} & L_{22} &= a_{33} + a_{11} & L_{33} &= a_{11} + a_{22} \\ L_{12} &= -a_{12} & L_{23} &= -a_{23} & L_{31} &= -a_{31} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} P_{11} &= a_{22}a_{33} - a_{23}^2 & P_{22} &= a_{33}a_{11} - a_{31}^2 & P_{33} &= a_{11}a_{22} - a_{12}^2 \\ P_{12} &= a_{23}a_{31} - a_{12}a_{33} & P_{23} &= a_{31}a_{12} - a_{23}a_{11} & P_{31} &= a_{12}a_{23} - a_{31}a_{22} \end{aligned}$$

MÄDER hat dafür Werte bekommen, die den neuen Messungen nicht mehr voll entsprechen (Tab. 19), aber als gute Näherungswerte zweifelsohne genügen. An jeder Konstante  $a_{ik}$  ist die kleine Verbesserung  $\alpha_{ik}$  anzubringen. Sind  $v_1$  und  $v_2$  die zugehörigen, ebenfalls kleinen Ände-

rungen von  $q_1^2$  und  $q_2^2$ , so ergibt sich nach Linearmachung des zweiten Ausdrucks (2) das Gleichungssystem :

$$\begin{aligned} v_1 + v_2 &= A_{11}\alpha_{11} + A_{22}\alpha_{22} + \dots + A_{31}\alpha_{31} + A \\ q_2^2 v_1 + q_1^2 v_2 &= B_{11}\alpha_{11} + B_{22}\alpha_{22} + \dots + B_{31}\alpha_{31} + B \end{aligned}$$

Die Auflösung nach  $v_1$  und  $v_2$  liefert die Fehlergleichungen :

$$\begin{aligned} v_1 &= C_{11}\alpha_{11} + C_{22}\alpha_{22} + \dots + C_{31}\alpha_{31} + C \\ v_2 &= D_{11}\alpha_{11} + D_{22}\alpha_{22} + \dots + D_{31}\alpha_{31} + D \end{aligned}$$

Solcher Gleichungspaare, deren Koeffizienten zu  $q_1^2 - q_2^2$  umgekehrt proportional sind, gibt es acht. Die sechs  $\alpha_{ik}$ , die aus ihnen derart zu bestimmen sind, daß  $[vv]$  ein Minimum wird, verändern die Mäderschen  $a_{ik}$  nicht für alle Farben in gleicher Weise, sondern für gelb am schwächsten und für grün am stärksten (bis 6 Einheiten der

Tab. 19. Die Polarisationskonstanten

I. MÄDER, II. korrigiert

	$a_{11}$	$a_{22}$	$a_{33}$	$a_{12}$	$a_{23}$	$a_{31}$
I gelb	0,4296232	0,4287565	0,4208554	0,0060283	0,0019776	0,0034111
grün	0,4269575	0,4258932	0,4175649	0,0060311	0,0017731	0,0032985
violett	0,4239222	0,4228282	0,4146782	0,0061576	0,0017802	0,0033494
II gelb	0,4294067	0,4286219	0,4207634	0,0060661	0,0020556	0,0033607
grün	0,4263503	0,4253587	0,4175118	0,0061712	0,0020180	0,0034002
violett	0,4235060	0,4225256	0,4143877	0,0061137	0,0018497	0,0034786

4. Dezimale). Die Kleinheit der  $\alpha_{ik}$  ist Gewähr dafür, daß sie vom wahrscheinlichen Fehler der Differenz  $q_1^2 - q_2^2$  nicht allzu störend beeinflußt werden.

Die verbesserten  $a_{ik}$  sind in Tab. 19 als Gruppe II den Mäderschen Werten gegenübergestellt. Die Verbesserungen  $\alpha_{ik}$ , welche in der Tabelle nicht vermerkt sind, ergeben sich als Differenzen entsprechender Werte von II und I.

### 5. Die Hauptachsen der Indikatrix

Sind die Polarisationskonstanten  $a_{ik}$  gefunden, so macht die Berechnung der Achsenlängen und Achsenlagen wohl noch einige Mühe, aber keine besonderen Schwierigkeiten. Bekanntlich sind die Hauptachsen eines Ellipsoides jene drei nicht komplanaren Halbmesser,



welche auf der zugehörigen Tangentialebene senkrecht stehen. Danach sind im Achsenendpunkt die partiellen Ableitungen der Gleichung (1) den Koordinaten  $x, y, z$  des Berührungspunktes proportional. Unter der Voraussetzung, daß  $M$  der Proportionalitätsfaktor sei, wird also das lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (a_{11} - M)x + a_{12}y + a_{13}z &= 0 \\ a_{12}x + (a_{22} - M)y + a_{23}z &= 0 \\ a_{13}x + a_{23}y + (a_{33} - M)z &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

erhalten. Seine Lösung ist nur möglich, wenn die dreigliedrige Determinante verschwindet. Somit wird

$$\begin{vmatrix} a_{11} - M & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} - M & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} - M \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

Zur Auswertung von (4) wurden die neuen  $a_{ik}$  der Tab. 19 auf sechs Dezimalen gekürzt, die Rechnung aber mit voller Stellenzahl ausgeführt. Die Koeffizienten von  $M^n$  umfassen demnach  $18 - 6n$  Dezimalen. Durch sukzessive Annäherung lassen sich die Wurzeln  $M$ , welche die Quadrate der gesuchten Hauptlichtgeschwindigkeiten sind, mit beliebiger Genauigkeit finden. Bei Berechnung auf 8 Dezimalen erhält (4) einen Wert, dessen zwölf ersten Dezimalen null sind. Auf sechs Stellen abgerundet sind  $a^2, b^2, c^2$  samt den Brechungsindizes und den zugehörigen Differenzen in Tab. 20 zusammengestellt.

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den von andern Autoren ermittelten läßt sich nur für gelbes Licht mit einiger Zuverlässigkeit durchführen.

Tab. 20. Die Quadrate der Hauptlichtgeschwindigkeiten und die Hauptbrechungsindizes samt ihren Differenzen

	gelb		grün		violett
$a^2$	0,436069	3055	0,433014	2935	0,430079
$a^2 - b^2$	12956		13161		12944
$b^2$	0,423113	3260	0,419853	2718	0,417135
$b^2 - c^2$	3503		3499		3930
$c^2$	0,419610	3256	0,416354	3149	0,413205
$n_\alpha$	1,51434	533	1,51967	518	1,52485
$n_\beta - n_\alpha$	2301		2363		2347
$n_\beta$	1,53735	595	1,54330	502	1,54832
$n_\gamma - n_\beta$	640		648		735
$n_\gamma$	1,54375	603	1,54978	589	1,55567

Sofort zeigt sich, daß die neuen Zahlen nicht über das bisherige Schwankungsintervall hinausgehen. Gegenüber Mäder weisen sie eine Vergrößerung der fünften Dezimale um durchschnittlich 27 Einheiten auf. Verglichen mit den Daten von LAVENIR und KOHLRAUSCH sind sie um 38, bzw. 49 zu hoch. Dafür bilden  $n_x$  und  $n_y$  fast genau das Mittel der Zahlen von MÄDER und SCHWIETRING. Leider ist für  $n_y$  der Vergleich nicht mehr möglich, weil sich der entsprechende Wert Schwietrings dem Mäderschen gegenüber merkwürdig verkleinert. Wie Dispersion und Doppelbrechung verraten, unterscheiden sich die neuen Brechungsindizes von den Mäderschen, die für nicht gelbes Licht allein in Betracht fallen, am auffälligsten für  $n_\beta$ -grün. Dafür scheinen sie für violette Licht, trotz der schwierigeren Einstellung, besser herausgekommen zu sein. Sie sind aber wesentlich höher als die Mäderschen. Die Unregelmäßigkeit von  $n_\beta$ -grün spiegelt sich auch im Achsenwinkel. Es ist :

	gelb	grün	violett
2V	54°56' (56°14')	54°35' (58°52')	57°44' (57°04')

Mäders Werte sind zum Vergleich in Klammer beige setzt. Die mittlere Differenz beträgt 1°38.

Ist M gefunden, so lassen sich mit Hilfe von  $x^2 + y^2 + z^2 = 1$  aus (3) die Richtungscosinus der Hauptachsenrichtungen sehr einfach berechnen. Tab. 21 gibt über die gewonnenen Winkel hinreichenden

*Tab. 21. Orientierung der Indikatrixhauptachsen*

		x	y	z
gelb	$n_x$	44°09,45'	49°18,05'	75°48,67'
	$n_\beta$	52°02,40'	139°18,00'	77°29,75'
	$n_y$	109°05,20'	89°44,33'	19°05,33'
grün	$n_x$	43°42,05'	49°41,80'	75°57,00'
	$n_\beta$	52°38,00'	139°41,05'	77°02,63'
	$n_y$	109°16,63'	89°09,33'	19°17,83'
violett	$n_x$	43°27,20'	49°47,30'	76°17,60'
	$n_\beta$	53°13,63'	139°42,90'	75°51,40'
	$n_y$	109°47,50'	87°58,00'	19°54,20'
Mittel	$n_x$	43°46,23'	49°35,70'	76°01,01'
	$n_\beta$	52°38,08'	139°33,98'	76°47,84'
	$n_y$	109°23,11'	88°57,22'	19°25,77'

Aufschluß<sup>1</sup>. Die Schwankungen von einer Farbe zur andern sind nicht nur gering, sondern auch ziemlich regellos, so daß die Mittelwertbildung naheliegt und der Wirklichkeit wohl besser entspricht. Gegenüber den Mäderschen Mittelwerten sind die Unterschiede auffallend gering, nur 15-20'.

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Kristallisationsversuche mit Kupfervitriol aus reiner Lösung und aus Lösungen, die mit NaCl oder  $\text{KNO}_3$  in verschiedenen Mengen versetzt waren, ergaben nicht nur völlig neue Kombinationen, sondern vor allem eine große Verschiedenheit des Habitus.

2. Die Messung der Zentraldistanzen und Größe der wichtigsten Kristallflächen erlaubte eine genaue Habitusbeschreibung.

3. Der neugefundene, nach der Basis tafelige Typus ermöglichte erstmals optische Messungen in bisher nie untersuchten Richtungen. Das gilt insbesondere für Prismen, deren brechende Kante der a-Achse parallel ist.

4. An gewissen Kristallen erreichen die Flächen  $1\bar{1}0$  und  $1\bar{2}0$  eine solche Größe, daß Messungen in einem Intervall, das J. MÄDER unzugänglich war, sich nunmehr durchführen ließen.

5. Die Hauptbrechungsindizes, die auf Grund weniger Lichtgeschwindigkeiten mit für alle Farben gleicher Fortpflanzungsrichtung ermittelt wurden, sind zwar wegen der Doppelbrechungsfehler mit einigen Mängeln behaftet, ordnen sich aber gut den von andern Autoren gefundenen Werten ein.

---

<sup>1</sup> Die drei Achsenrichtungen sind nicht als Rechtssystem orientiert, sondern so, daß sie auf der obern Projektionshalbkugel ausstechen. Um ein Rechtssystem zu erhalten, müßten z. B. für  $n_\beta$  überall die Supplementwinkel eingesetzt werden.

### Literaturverzeichnis

1. GROTH P. : Chemische Kristallographie II. Teil. Leipzig 1908.
2. KALB G. : Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Kristallmessung. Zeitschr. f. Krist. 81, 342.
3. KOHLRAUSCH F. : Über die Ermittlung von Lichtbrechungsverhältnissen durch Totalreflexion. Pogg. Ann. d. Phys. 1878, 1.
4. KUPFFER A. : Über die Kristallisation des Kupfervitriols, nebst allgemeinen Betrachtungen über das ein- und eingliedrige oder tetartoprismatische System. Pogg. Ann. d. Phys. 1826, 61 und 215.
5. LAVENIR M. A. : Sur la détermination de l'orientation optique dans un cristal quelconque. Bull. soc. franc. min. 1891, 100.
6. MAEDER J. : Kristallographie und Optik des Kupfervitriols. Schw. Min. und Petr. Mitt. XXII, 2.
7. NIGGLI P. : Lehrbuch der Mineralogie. I. Allgemeine Mineralogie. Leipzig 1924.
8. PAPE C. : Bestimmung der optischen Konstanten des Kupfervitriols. Pogg. Ann. d. Phys. 1874, 35 (Erg.-Bd.).
9. SCHWIETRING FR. : Die Methode der Totalreflexion für eine beliebig orientierte Kristallfläche. Zeitschr. f. Krist. 76, 87.
10. WEBER L. : Über die Prismenmethode zur Bestimmung der Brechungsindizes optisch zweiachsiger Kristalle ohne Absorptions- und Drehungsvermögen. Mém. Soc. frib. Sc. nat., Série Mathématiques et Physique. Vol. IV, 1921.