

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Über die Modifikationen des Witherits beim Erhitzen.

Von J. Samojloff in Moskau, Petrowsko-Rasumowskoje.

Eine eingehende Zusammenfassung der Literatur über die thermische Dissoziation des BaCO_3 findet man bei LEITMEIER¹. Die Frage über die Dissoziation und Zerstörung des BaCO_3 beiseite lassend, die erst bei einer relativ sehr hohen Temperatur von $1350-1450^{\circ}$ stattfindet, beabsichtige ich, mich nur bei jenen thermischen Effekten aufzuhalten, welche das Bariumcarbonat bei einer Temperatur unter 1050° , d. h. beträchtlich unter der Dissoziationstemperatur, offenbart.

LE CHATELIER² hat bereits bewiesen, daß beim Erhitzen des BaCO_3 bis 795° Wärme absorbiert wird (freilich nannte LE CHATELIER diese Temperatur fälschlich point de fusion BaO , CO^2). Kristallographische Untersuchungen an Witherit beim Erwärmen führte MÜGGE³ aus. Später, im Jahre 1906, bestätigte BOEKE⁴, daß beim Erhitzen des BaCO_3 bei $t^{\circ} = 811^{\circ}$ eine bedeutende Verzögerung im Gang der Temperatur eintritt, wobei diese Reaktion umkehrbar ist: beim Abkühlen wird Wärme abgegeben, und zwar bei einer etwas niedrigeren Temperatur, die von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängt (für langsames Abkühlen bei 795° , für rascheres bei 761°). Zwei Jahre später erschien die Arbeit LATSCHENKO'S⁵, welcher bewies, daß diese Absorption der Wärme bei 800° 375 großen Kalorien pro Gramm-Molekül des Bariumcarbonats entspricht. Schließlich bestätigte FRIEDRICH⁶ im Jahre 1912, daß nahe bei $t^{\circ} = 810^{\circ}$ im Gang der thermischen Kurve ein deutlicher Stillstand eintritt, der ungefähr bei 780° bereits bemerkbar wird.

Es kann folglich als erwiesen gelten, daß bei $t^{\circ} = 800^{\circ}$ ca. der Witherit in eine andere Modifikation, den α -Witherit, übergeht.

¹ H. LEITMEIER, Handb. d. Mineralchemie, herausg. von C. DOELTER. 1912. 1. p. 491.

² H. LE CHATELIER, Bull. d. l. Soc. chimique de Paris. 1887. 47. p. 301.

³ O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XIV. p. 258.

⁴ H. E. BOEKE, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 1906. 50. p. 244.

⁵ P. LATSCHENKO, Compt. Rend. 1908. 147. 58, und Journ. d. Russisch. Phys.-chem. Gesellsch. 1910. 42 p. 1604.

⁶ K. FRIEDRICH, dies. Centralbl. 1912. p. 657.

Unter den verschiedenen mineralischen Körpern, welche von mir in letzter Zeit auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht wurden, wandte ich meine Aufmerksamkeit auch dem Witherit zu. Das fein gepulverte Mineral wurde in einem elektrischen Ofen erwärmt, das Pyrometer in die Substanz selbst versenkt; ein besonderes „registrierendes Pyrometer mit elektrischem Antrieb“ von Siemens & Halske notierte alle 12 Sekunden die Temperatur automatisch als Punkt auf einem Papierstreifen, der sich mit einer Schnelligkeit von 1 mm in der Minute bewegte. Eine genaue Beschreibung der ganzen Einrichtung ist in meinem Artikel über die chemische Konstitution des Kaolins zu finden¹.

Der erwiesene Übergang des Witherits in α -Witherit steht in Einklang mit meinen Beobachtungen.

Wie aus dem Papierstreifen zu ersehen ist, fällt der Haltepunkt der Kurve während des Abkühlens viel schärfer auf als während des Erhitzens, da hier eine Überkühlung eintritt und die Temperatur, die bereits bis 755° gesunken war, bei der molekularen Umgruppierung wieder bis auf 760° steigt.

Neben dieser α -Modifikation des BaCO_3 kommt jedoch auf meinen thermischen Kurven noch ein anderer Punkt zum Ausdruck. Die thermische Kurve eines Witherits aus Alston, Cumberland, zeigt beim Abkühlen eine deutliche Brechung der Kurve bei $t^{\circ} = 940\text{—}945^{\circ}$, die aber viel schwächer ausgeprägt ist, als jene bei $755\text{—}760^{\circ}$. Berücksichtigt man, um wieviel die Brechung bei der Abkühlung schroffer ist als beim Erhitzen, so ist es nicht zu verwundern, daß die entsprechende Brechung der Kurve beim Übergang in die β -Modifikation beim Erhitzen der Beobachtung entgeht.

Außer dem Witherit aus dem vorgenannten Vorkommen wurde noch Witherit aus Fallowfield bei Hexham, Northumberland, untersucht, wobei die ganz deutliche, wenngleich etwas schwächer ausgeprägte Brechung der Kurve auf die gleiche Temperatur fiel. Schließlich äußerte sich ganz klar die Verzögerung im Gang der Kurve bei der nämlichen Temperatur auch beim Abkühlen eines künstlichen BaCO_3 -Präparats von Kahlbaum (Bariumcarbonat gefällt).

In meinen thermischen Kurven beim Erhitzen und Abkühlen des Strontianits finde ich keine neuen ausgezeichneten Punkte, ich konnte nur die Angaben der früheren Autoren (ein Umwandlungspunkt bei ca. 875° beim Abkühlen) bestätigen.

Zieht man in Betracht, daß beim Abkühlen die Temperatur der Brechung unserer Kurve bei der Bildung des α -Witherits um ca. 30° niedriger ist als beim Erhitzen, so berechnet sich der Übergangspunkt in die β -Modifikation beim Erhitzen annähernd auf 970° , wobei dieser Umwandlungsprozeß durch Aufnahme einer viel geringeren Menge von Kalorien begleitet wird, als beim Übergang

¹ J. SAMOJLOFF, Bull. d. l'Acad. d. Scienc. St.-Petersb. 1914.

in die α -Modifikation (wie bekannt, erfolgt z. B. der Übergang des Aragonits in Calcit unter ganz geringem thermischem Effekt, welcher laut Angaben verschiedener Autoren nicht nur verschiedene Größe, sondern auch verschiedenes Zeichen besitzt).

Mehrfaches Erhitzen und Abkühlen ein und desselben Objekts, sei es Witherit oder künstliches Bariumcarbonat, ergab stets die gleiche thermische Kurve.

Unser Beobachtungsmaterial erlaubt folglich den Satz aufzustellen, daß der Witherit bei $t^0 = \text{ca. } 800^0$ in α -Witherit und dieser bei $t^0 = \text{ca. } 970^0$ seinerseits in β -Witherit übergeht, während beim Abkühlen entsprechend ein Übergang des β -Witherit in α -Witherit und darauf in normalen Witherit stattfindet.

Über gesetzmäßige Verwachsungen von Bariumbromatkristallen.

Von G. Aminoff in Stockholm.

Mit 4 Textfiguren.

In einem Präparate von Bariumbromat ($\text{BaBr}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), von der Firma Kahlbaum hergestellt, habe ich zufällig bemerkt, daß zwillingsähnliche Verwachsungen in beträchtlicher Menge vorkommen. Um etwaige Zwillingsgesetze festzustellen, habe ich das Material einer goniometrischen Untersuchung unterworfen. Bei den, der Orientierung wegen, an den einfachen, 1—3 mm großen Kristallen ausgeführten Winkelmessungen ergaben sich ziemlich schlechte Werte, obschon die Flächen meistens gut spiegelnd waren, was wohl mit einem gestörten Kristallisationsvorgang zusammenhängen mag. Ich teile jedoch einige dieser Messungen an den einfachen Kristallen mit, um eine Vorstellung von der Beschaffenheit des Materials zu geben (Tab. 1). Bariumbromat kristallisiert bekanntlich nach den Messungen von MARIIGNAC, TOPSOE, EPLER

Tabelle 1.

	Grenzen	Mittel	Berechnet	Anzahl der Messungen
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) . . .	96° 43'—98° 22'	97° 44'	97° 50'	18
(110) : ($\bar{1}10$) . . .	81 40—83 20	82 22	82 10	14
(100) : (101) . . .	41 15—42 13	41 48	42 0	11
(001) : (101) . . .	44 55—45 9	45 3	44 58	3
(112) : ($\bar{1}\bar{1}2$) . . .	54 21—55 38	55 11	55 20	8
($\bar{1}10$) : (011) . . .	56 7—56 7	56 7	56 0	2
(110) : (011) . . .	—	52 57	52 53	1
(110) : (112) . . .	49 32—50 29	50 5	50 1	4
(100) : (101) . . .	—	44 42	44 51	1
($\bar{1}00$) : (001) . . .	93 7—93 11	93 9	93 2	2
(011) : (0 $\bar{1}\bar{1}$) . . .	99 0—101 39	100 42	100 55	5

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Samojloff J.

Artikel/Article: [Über die Modifikationen des Witherits beim Erhitzen. 161-163](#)