

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn.

36. Bildung und Beständigkeit von Modifikationen polymorpher Körper unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur.

Von **R. Brauns.**

Mit 2 Textfiguren.

Schon vor mehreren Jahren (dies. Centralbl. 1902, 7; 1905, 678) hatte ich mitgeteilt, daß in Präparaten, die aus geschmolzenem Schwefel hergestellt waren, der monokline prismatische Schwefel sich jahrelang gehalten habe, ebenso andere Modifikationen, die zu diesem wie zu dem rhombischen Schwefel im Verhältnis der Monotropie stehen. Diese Erfahrungen habe ich seitdem vielfach bestätigt gefunden; schon jahrelang bewahre ich solche, durch Deckgläschen geschützte Präparate auf, ohne daß der Schwefel aus dem metastabilen Zustand in den stabilen übergegangen wäre. Solche unter allen Umständen unbeständige Modifikationen spielen bei der Kristallisation des monoklin-prismatischen Schwefels aus geschmolzenem Schwefel insofern eine Rolle, als sie sich vor diesem anscheiden, bei höherer Temperatur aber leicht in den prismatischen übergehen und so aus dem teilweise geschmolzenen Präparat dessen weitere Kristallisation veranlassen, während sich dieser direkt aus geschmolzenem Schwefel zwischen Objektträger und Deckglas nur äußerst selten bildet. Nach dem Erstarren ist der prismatische Schwefel sowohl wie der konzentrisch-schalige und der monoklin-radialfaserige in abgetrennten kleinen Bezirken lange haltbar.

Ebenso ist die gelbe Modifikation von Quecksilberjodid (HgJ_2) in metastabilem Zustand lange haltbar. A. VAN DER VEEN hat kürzlich eine Mitteilung gemacht (N. Jb. f. Min. etc. 1920.-127-), ich kann dessen Erfahrung bestätigen. Man erhält die Kristalle der gelben, rhombisch kristallisierenden Modifikation leicht, wenn man das Salz zwischen Objektträger und Deckglas sublimieren läßt. Der Umwandlungspunkt für den Übergang der gelben in die rote quadratische Modifikation liegt bei $127,5^\circ$, er kann aber für die bei der höheren Temperatur beständige gelbe Modifikation bis

auf Zimmertemperatur überschritten werden, sobald die Kriställchen isoliert liegen; beide stehen im Verhältnis der Enantiotropie. Durch Fällung aus Lösungen entsteht meist die gelbe Modifikation, auch bei Zimmertemperatur. Wenn die gelbe Modifikation in die rote übergeht, bleibt ihre Form erhalten, ausgezeichnete Paramorphosen werden gebildet. Die nebenstehende Photographie gibt ein Bild

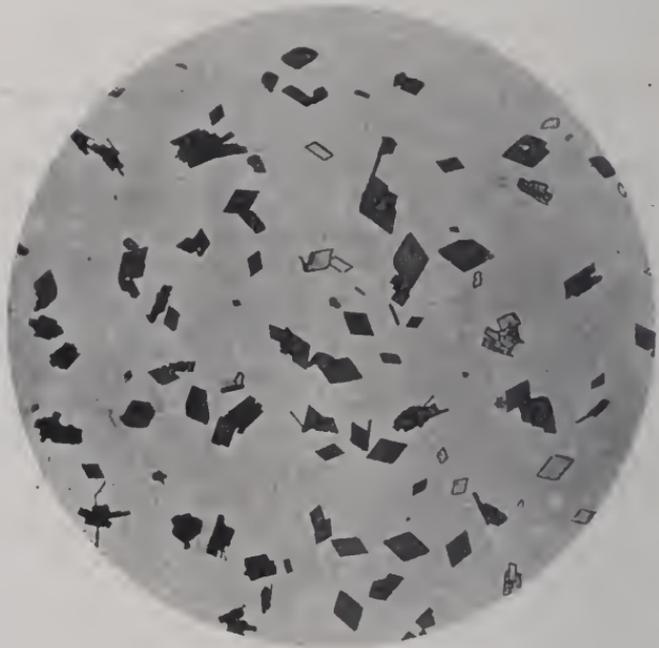


Fig. 1. Durch Sublimation gebildete Kristalle von Quecksilberjodid. Klare Kristalle der gelben rhombischen Modifikation und dunkle, unter Erhaltung der Form in die rote quadratische Modifikation umgewandelte Kristalle. Vergr. 54fach.

davon; die hellen Kristalle sind die unveränderten der gelben rhombischen Modifikation, die dunklen die umgewandelten; nach ihrem Verhalten im pol. Licht bestehen diese meistens aus einzelnen, verschieden orientierten Teilen; bisweilen löschen sie einheitlich parallel einer Kante aus, eine bestimmte Regel scheint nicht zu bestehen.

Besonders lehrreich sind Präparate von Kalisalpeter. Dieser kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch, in prismatischen Kristallen, wie Aragonit; oberhalb $129,5^{\circ}$ rhomboedrisch wie Kalkspat, beide Modifikationen sind enantiotrop. Die bei der

höheren Temperatur beständige Form bildet sich aber auch sehr leicht unterhalb $129,5^{\circ}$, wenn man die wäßrige Lösung auf einem Objektträger verdunsten läßt; in der Regel bildet sich dabei zuerst die rhomboedrische Modifikation in klaren Kristallen, die auf einer Rhomboederfläche oder auch auf der Basis liegen; danach schließen vom Rande aus die spießigen Kristalle der rhombischen Modifikation



Fig. 2. Kalisalpeter, Kristalle der rhomboedrischen Modifikation frisch (oben) und umgewandelt (unten) und ein prismatischer Kristall der rhombischen Modifikation; an dessen Spitze ein durch die Berührung umgewandelter rhomboedrischer Kristall. Präparat hergestellt 20. X. 1893, photographiert 12. XII. 1918. Bei gekreuzten Nicols aufgenommen. Vergr. 54fach.

an. In ihrer Nähe befindliche Kristalle der rhomboedrischen Modifikation werden von dieser Seite her aufgelöst, weil sie als metastabil leichter löslich sind; bei Berührung durch einen wachsenden rhombischen Kristall werden sie mit einem Ruck umgewandelt und zerfallen in ein körniges Aggregat, aus dem von allen Seiten nur rhombische Kristalle herauswachsen, solange noch Lösung vorhanden ist (vgl. BRAUNS, Chemische Mineralogie. p. 166). Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt der bestehende Zustand erhalten, und wenn das Präparat durch Kanadabalsam und Deckglas geschützt

wird, hat es fast unbegrenzte Dauer. Ein solches Präparat ist in der Figur auf vorhergehender Seite abgebildet; ich habe es im Oktober 1893 dargestellt, und photographiert, nachdem es 25 Jahre alt geworden war ohne sich zu verändern. Seitdem sind wieder über zwei Jahre darüber hingegangen, die geringe Erwärmung während der photographischen Aufnahme hat nichts verändert. Die fleckig erscheinenden Rhomboeder am Rande sind durch den lang prismatischen Kristall umgewandelt worden; ebenso das Rhomboeder an dessen Spitze, das er soeben noch erreicht hatte. Die andern Kristalle sind klare Rhomboeder in metastabilem Zustand; die auf der Basis liegenden heben sich wie etwas hellere Schatten aus dem durch die gekreuzten Nicols dunklen Gesichtsfeld heraus; die Schattierungen der Rhomboeder sind die Folge ihrer in der Mitte immer geringeren Dicke, man wird sie auch im Bilde nicht mit den Flecken der umgewandelten Kristalle verwechseln; sie polarisieren vollkommen einheitlich und löschen nach den Diagonalen aus, während die Kristalle mit drei- oder sechsseitigem Umriß im konv. Licht das scharfe Interferenzbild optisch einachsiger Kristalle geben; opt. Charakter negativ.

Für die Herausbildung der rhomboedrischen Modifikation bei einer weit unter ihrem Umwandlungspunkt liegenden Temperatur (wie für Schwefel, Quecksilberjodid und viele andere polymorphe Körper) gilt die OSTWALD'sche Stufenregel¹, welche besagt, daß beim freiwilligen Verlassen eines Zustandes (hier der Lösung), nicht die Form mit der kleinsten freien Energie erreicht wird, sondern die Form, welche unter möglichst geringem Verlust an freier Energie erreicht werden kann.

Wie bekannt hat diese Regel auch für natürliche Vorkommen ihre Bedeutung (Tridymit und Cristobalit z. B. können sich unterhalb der Umwandlungstemperatur Quarz \rightarrow Tridymit oder \rightarrow Cristobalit bilden). Allgemein können sich bei höherer Temperatur beständige Modifikationen enantiotroper Körper unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur bilden; niemals aber bei niedriger Temperatur beständige oberhalb ihres Umwandlungspunktes, so wenig wie eine Verbindung oberhalb ihres Schmelzpunktes zu kristallisieren vermag.

Dies möchte ich auch für Boracit geltend machen, der bekanntlich bei regulärer Form doppelbrechend ist, bei 265° aber einfach brechend wird, das beste Beispiel für enantiotrope Umwandlung innerhalb der Form. O. MCGGEE hat kürzlich noch die Anschauung vertreten (Nachr. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1919, 89; Referat im N. Jahrb. f. Min. etc. 1921, 1, -123-), daß der Boracit nur bei Temperaturen über 265° entstanden sein könne und daß man deshalb annehmen müsse, „daß in den Salzlagern örtlich

¹ Studien über die Bildung und Umbildung fester Körper. Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. v. 1. März 1897.

chemische Vorgänge sich abspielten, bei welchen so viel Wärme frei wurde, daß die Temperatur 265° überschritt“. Für die Annahme, daß eine solch abnorm hohe Temperatur in Salzlagern geherrscht habe, fehlt aber sonst jeder Beweis, kein Anzeichen spricht dafür. Für die Herausbildung der einen oder andern Modifikation ist immer zu beachten, daß diese außer von Druck und Temperatur von Lösungsgenossen abhängig sein kann, wie dies für Kalkspat und Aragonit besonders bekannt ist; solche mögen auch bei der Bildung von Boracit eine Rolle gespielt haben, sind aber nicht bekannt.

Alle diese Beispiele sind solche, für welche die OSTWALD'sche Stufenregel gilt, immer wieder in anderer Erscheinungsform: Aus geschmolzenem Schwefel bilden sich besonders leicht instabile Formen; durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur hergestelltes Quecksilberjodid bildet zuerst die gelbe Modifikation; aus Lösung auskristallisierender Kalisalpeter die rhomboedrische Modifikation. Das gelbe Quecksilberjodid hält sich nur kurze Zeit — nach Stunden bemessen —, der rhomboedrische Kalisalpeter jahrelang. Boracit bildet reguläre Kristalle, die alsbald eine Umlagerung erfahren. Fügen wir noch Zinn hinzu als einen polymorphen Stoff, der seinen Umwandlungspunkt leicht, weit und dauernd nach unten überschreiten kann; wäre es anders, so hätten wir überhaupt kein Gebrauchszinn; andererseits kann Quarz seinen Umwandlungspunkt Quarz \rightarrow Tridymit weit überschreiten. Einen Grund für dies verschiedene Verhalten polymorpher enantiotroper Körper kennen wir zurzeit nicht, aber es scheint mir doch richtiger, in einem Fall wie Boracit mit der OSTWALD'schen Stufenregel zu rechnen als mit einer paragenetisch ganz abnormen Bildungstemperatur.

Einfache Vorrichtung zur Darstellung von beliebigen Kristallstruktur-Modellen.

Von K. Spangenberg in Jena.

Mit 1 Textfigur.

Die Notwendigkeit, die weitgehenden und tiefgreifenden Ergebnisse der theoretischen wie der experimentellen Kristallstrukturforschung im Unterricht leicht zugänglich zu machen, wird wohl allgemein anerkannt. Dabei werden sowohl für Vorlesungen an Hochschulen wie auch, soweit hier angängig, im Unterricht an höheren Lehranstalten zweifellos stets räumliche Modelle die beste und anschaulichste Vorstellung dessen vermitteln, was durch das Wort gelehrt wird. Wie es scheint, wird hiezu in den meisten Fällen für jede besondere Strukturart ein Modell gebaut, dessen

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1921

Band/Volume: [1921](#)

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

Artikel/Article: [36. Bildung und Beständigkeit von Modifikationen polymorpher Körper unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur. 225-229](#)