Ueber den Isomorphismus in der Dolomitreihe.

Von

J. W. Retgers im Haag.

Mit Taf. III.

Das Problem der Isomorphie von Kalkspath, Magnesit und Dolomit hat folgende Stadien durchlaufen.

Die erste Ansicht war diejenige einer directen Isomorphie zwischen den beiden einfachen Carbonaten. Ebenso wie Zinkvitriol und Bittersalz sich in jedem Verhältniss direct mischen können, dachte man sich, dass dieses auch der Fall sein würde bei den Calcium- und Magnesiumcarbonaten. Der zwischen beiden liegende Dolomit wurde desshalb als eine einfache isomorphe Mischung von CaCO₃- und MgCO₃-Rhomboëdern betrachtet. Augenscheinlich waren hiergegen keine Bedenken. indem den drei Mitscherlich schen Bedingungen der Isomorphie: Analogie der Formen, Analogie der chemischen Zusammensetzung und Existenz von zwischen den beiden Extremen liegenden Mischungen, Genüge geleistet war.

Erst nachdem allmählig eine sehr grosse Zahl der Mg-Ca-Carbonate analysirt worden war, kam man zur Einsicht dass der Fall des Isomorphismus von Kalkspath und Magnesit durchaus nicht zu identificiren war mit einem solchen von echtem directen Isomorphismus, wie bei Zink- und Nickelvitriol, bei zwei Alaunen oder bei den triklinen Feldspathen. Während wir hier immer ohne besondere Bevorzugung einiger Mischungsverhältnisse alle möglichen Mischkrystalle antreffenfinden wir bei den Dolomiten fast ausnahmslos eine Zusammen-

setzung aus gleichen Molecülen der beiden Carbonate. Man war also gezwungen, den Dolomit als Doppelsalz, d. h. als chemische Verbindung nach constanten Proportionen abzutrennen von den anderen Mischungen; man gab ihm den Namen Normaldolomit (CaMg C_2 O_6). Durch diese Thatsache war eine directe Isomorphie zwischen $CaCO_3$ und Mg CO_3 wenn nicht unmöglich, so doch bedenklich geworden.

Groth sprach 1882 (Tabellarische Übersicht der Mineralien. S. 45) die Vermuthung aus, dass der Calcit nicht mit dem Magnesit, sondern mit dem Dolomit eine directe isomorphe Mischung einginge, und schrieb die Formel des Kalkspathes als $\operatorname{Ca} \operatorname{Ca} \operatorname{C}_2 \operatorname{O}_6$, um hierdurch die Ähnlichkeit mit $\operatorname{Mg} \operatorname{Ca} \operatorname{C}_2 \operatorname{O}_6$ zum Vorschein treten zu lassen. Andererseits nahm er ebenfalls eine directe isomorphe Mischung zwischen $\operatorname{Mg} \operatorname{Ca} \operatorname{C}_2 \operatorname{O}_6$ und dem reinen Magnesit $(\operatorname{Mg} \operatorname{Mg} \operatorname{C}_2 \operatorname{O}_6)$ an.

Nach meiner Ansicht wird jedoch der wirkliche Sachverhalt etwas weniger einfach sein. Wenn man nämlich den Isomorphismus nicht ausschliesslich durch Vergleichung der Krystallformen studirt, sondern auch die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle untersucht, so ergibt es sich, dass verschiedene, scheinbar einfache Verhältnisse in der Wirklichkeit viel complicirter sind.

Ich habe in letzterer Zeit verschiedene Fälle von Isomorphismus untersucht und mich hierbei besonders des specifischen Gewichtes bedient, weil wir diese physikalische Eigenschaft mittelst der Methode der Suspension in schweren Flüssigkeiten an kleinen, jedoch mikroskopisch und optisch als vollkommen homogen befundenen Mischkrystallen bestimmen können. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich Folgendes:

Der Fall von idealem Isomorphismus, wie wir ihn an den bekannten Beispielen von zwei rhombischen Vitriolen oder von zwei regulären Alaunen, wo absolute Formähnlichkeit mit Mischung in allen Verhältnissen zusammengeht, antreffen, ist verhältnissmässig selten. In diesen Fällen herrscht zwischen dem specifischen Gewicht und der chemischen Zusammensetzung, ausgedrückt in Volumprocenten des einen Bestand-

¹ Zeitschr. f. physikalische Chemie. Jahrgang III, IV, V u. VI.

theiles (resp. zwischen specifischem Volum und Gewichtsprocenten¹), eine strenge Proportionalität. Stellt man diese Beziehung graphisch dar, indem man die Gewichtsprocente als Abscissen und die specifischen Volumina als Ordinaten aufträgt, so bekommt man eine gerade Linie, welche die beiden Extreme verbindet (Fig. 1).

Weichen die beiden reinen Salze in den Krystallwinkeln und im Molecularvolum wenig von einander ab, so ist die gerade Linie ununterbrochen. Treten jedoch Differenzen in beiderlei Beziehung auf, so werden diese, wenn sie gering sind, innere Spannungen im Moleculargebäude der Mischkrystalle hervorrufen, welche, wie R. Brauns 2 zeigte, sich als optische Anomalien offenbaren, welche in den mittleren Mischungen (in der Nähe von 50%) gerade am stärksten sind. Treten noch grössere Differenzen in den Winkeln oder im Molecularvolum auf, so können sich die mittleren Mischungen nicht mehr bilden: es tritt eine Lücke in der Mischungsreihe auf, welche gross oder klein sein kann. Ein Beispiel hierfür liefern KH, PO, und (NH,)H, PO, welche beide ganz ähnliche quadratische Krystalle bilden, die jedoch die nicht unanselmliche Differenz von über 4° in den Pyramidenwinkeln zeigen; es tritt desshalb eine ziemlich grosse Lücke in der Mischungsreihe auf.

Demungeachtet können die beiden Körper noch sehr gut isomorph sein, und die graphische Darstellung wird zwei Stücke einer geraden Linie zeigen, welche verlängert in einander fallen werden (Fig. 2).

Hat man dagegen einen Fall von Isodimorphie, so erhält man zwei verschiedene gerade Linien, wie bei Eisenvitriol (monoklin) und Bittersalz (rhombisch) (Fig. 3). Auch hierbei tritt meistens eine mehr oder weniger grosse Lücke auf; jedoch ist dieser Fall theoretisch ganz verschieden von den vorigen. Sind, wie in dem eben angeführten Beispiele des Mg- und Fe-Vitriols, die beiden isodimorphen Körper sehr

¹ Die chemische Zusammensetzung isomorpher Mischungen, wie es gewöhnlich geschieht, in Molecularprocenten auszudrücken, wenn von ihrer Beziehung zu physikalischen Eigenschaften die Rede ist, ist theoretisch vollkommen unrichtig.

² Dies. Jahrb. 1883. II. 102; 1885. I. 96.

abweichend in ihrer Krystallform, so dass man sie (sowie die beiden Arten von Mischkrystallen) sofort auf den ersten Blick unterscheiden kann, so bietet dieser Fall weiter keine Schwierigkeiten. Sehen die beiden Körper (wie z. B. das von Topsoë untersuchte quadratische BeSO₄ + 4 aq und das rhombische $\operatorname{BeSeO}_4 + 4\operatorname{aq}$) einander äusserlich sehr ähnlich, m. a. W., tritt zwischen den beiden isodimorphen Körpern Morphotropie auf, so ist dieser Fall ohne gründliche optische Untersuchung leicht mit einem solchen von directer Isomorphie zu verwechseln.

Ein dritter, sehr oft in der Chemie und Mineralogie auftretender Fall ist der, wobei Isodimorphismus zusammen mit Doppelsalzbildung auftritt. Wir haben hier also (wenn wir die beiden reinen Salze A und B nennen) dreierlei Arten von Krystallen zu unterscheiden, nämlich:

- 1) Mischkrystalle des Typus A.
- 2) Krystalle des Doppelsalzes.
- 3) Mischkrystalle des Typus B.

Gehören die drei Krystallarten ganz verschiedenen Krystallsystemen an, oder sind sie in ihrem Habitus so verschieden, dass sie auf den ersten Blick von einander zu unterscheiden sind, so wird man diesen Fall direct erkennen.

Wenn jedoch ein derartiger grosser Contrast in der Form nicht stattfindet und zwei oder alle drei Formen grössere oder geringere Ähnlichkeiten bieten (also wenn Morphotropie auftritt), so wird die Sache verwickelter und kaum mittelst krystallographischen Vergleichens zur Klarheit zu bringen sein.

In solchen Fällen tritt eben der grosse Nutzen der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften auf. Da in einer isomorphen Mischung die Eigenschaften immer rein additiv auftreten, so erkennt man, dass das Doppelsalz, wie auch seine äussere Form beschaffen sein möge, keine Mischung, sondern eine chemische Verbindung sein muss, sofort an seinen physikalischen Eigenschaften, die entweder sehr auffallend mit denen der reinen Salze contrastiren oder jedenfalls sehr stark von ihrer Summation abweichen. Obwohl theoretisch jede physikalische Eigenschaft hierzu brauchbar ist, wenn ihr Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung in echt isomorphen Mischungen vorher klar gelegt worden ist, so ist aus praktischen Gründen, weil meistens die absolut homogenen Mischkrystalle nur in ziemlich kleinen Individuen zu Gebote stehen, das specifische Gewicht hier die am besten zu benutzende Eigenschaft. Für gröbere Contraste gewährt die Bestimmung des Schmelzpunktes auch oft vorzügliche Dienste. Die optischen Eigenschaften dagegen liefern nur selten genügend zuverlässige Resultate, in Verbindung mit den anderen physikalischen Eigenschaften jedoch oft schätzenswerthe Andeutungen.

Ich will hier noch besonders betonen, dass die Entscheidung dieser complicirten Fälle von Isomorphismus mittelst der chemischen Analyse allein, wie sie oft versucht worden ist, meistens keine zuverlässigen Resultate gibt, und zwar desshalb, weil man zu einer einigermaassen genauen chemischen Analyse viel grösserer Quantitäten bedarf, als uns die Mischkrystalle im homogenen Zustande liefern. Es ist eine oft gemachte Erfahrung, dass je grösser die Krystalle, um so inhomogener sie werden. Wie ich aus längerer Erfahrung weiss, ist das regelmässige Um- oder Aneinanderkrystallisiren zweier oft durchaus nicht isomorpher Körper zu einem scheinbar homogenen Ganzen etwas sehr gewöhnliches. Untersucht man solche oft parallel orientirte Umwachsungen oder Schichtkrystalle im polarisirten Lichte, so erkennt man bald die beiden optisch verschiedenen Substanzen. Versäumt man dieses, wie es früher meistens der Fall war, so gibt die chemische Analyse allerlei zwischen den Extremen liegende Zusammensetzungen an und der Isomorphismus ist anscheinend "nachgewiesen". obwohl diess in Wirklichkeit durchaus nicht der Fall ist. — Ein zweiter Grund, wesshalb die chemische Untersuchung oft unzuverlässig ist, ist der, dass zwei chemisch verschiedene Producte (z. B. K₂ S O₄- und K Na-Sulfat) einander oft täuschend ähnlich sehen können: die Gefahr. dass man solche äusserlich ähnliche Krystalle zusammen analysirt, ist also hier sehr gross.

Wenn die chemische Analyse ausschliesslich angewendet uns also oft bedeutende Gefahren darbietet, kann man dagegen oft an den kleinen, jedoch ganz homogenen Krystallisationsproducten sehr genau eine physikalische Eigenschaft, wie das specifische Gewicht durch Suspension, bestimmen und daraus viel sichere Schlüsse über die Mischfähigkeit ziehen.

Als Beispiel erwähne ich hier Kalium- und Silbernitrat, welche Salze man als isomorph betrachtet auf Grund der Untersuchungen von Heinrich Rose¹, welcher im Jahre 1859 die Producte des Zusammenkrystallisirens dieser beiden Nitrate analysirte und ausser schwach Ag-haltigem KNO3 und schwach K-haltigem Ag NO₃ noch bei einem Mischkrystall die Zusammensetzung 3KNO3, AgNO3 fand. Auf Grund dieser Resultate glaubte er, dass beide Nitrate sich in allen möglichen Verhältnisse mischen könnten und sie somit direct isomorph wären. — Im Jahre 1877 entdeckten Russell und Maskelyne, dass beide Nitrate ein Doppelsalz von gleichen Molecülen (KAg N_2O_6) bildeten, welches 1879 von Fried-LÄNDER eingehend krystallographisch und optisch untersucht Es ist das Doppelsalz nicht wie die beiden einfachen Nitrate rhombisch, sondern monoklin, hat aber auf den ersten Blick mit den flachen Säulen von Kalisalpeter Ähnlichkeit.

Ich stellte dasselbe Doppelsalz durch Krystallisation aus Lösungen gleicher Molecüle dar und überzeugte mich durch chemische Analyse von der constanten Zusammensetzung. Bestimmt man das specifische Gewicht mittelst Suspension in Jodmethylenxylolmischung, so zeigt dieses mit demjenigen, welches man erhält durch Berechnung aus den specifischen Gewichten von KNO₃ und AgNO₃, vorausgesetzt, dass reine Mischung stattfinde, die ziemlich ansehnliche Differenz von 0.103. Es fand also eine beträchtliche Volumcontraction statt, welche bekanntlich ein Beweis ist für die chemische Verbindung. - Noch auffallender ist die ansehnliche Schmelzpunkterniedrigung: während KNO₃ bei 350° C. und AgNO₃ bei 198° C. schmilzt, wird KAgNO₃ schon bei 125° C. flüssig. Sehr auffallend ist dies, wenn man auf einem Objectglas neben einander Fragmente der drei Nitrate erhitzt. Doppelsalz wird schon bei schwacher Hitze flüssig, während die einfachen Salze ungeschmolzen bleiben.

Nachdem also die chemische und physikalische Selbstän-

¹ Pogg. Ann. **106**. p. 321.

digkeit des Doppelsalzes constatirt worden war, mischte ich KNO₃ und AgNO₃-Lösung in 9 verschiedenen Verhältnissen mit ungefähr gleichen Intervallen. Die aus diesen Lösungen entstandenen Krystalle waren immer auf die drei folgenden Arten zurückzuführen:

- 1) Säulenförmige Krystalle, die aus fast ganz reinem KNO₃ bestanden, mit einer Spur beigemischtem AgNO₃.
- 2) Das reine monokline Doppelsalz, welches immer (wenn die Krystalle homogen waren) seine constante chemische Zusammensetzung und seine constanten physikalischen Eigenschaften besass.
- 3) Tafelförmige Krystalle, fast aus reinem $Ag N O_3$ (mit einer Spur $K N O_3$) bestehend ¹.

Hieraus ergibt sich, dass eine Mischung zwischen Doppelsalz und einfachem Salz durchaus nicht stattfindet: wie ein ganz fremder Körper krystallisirt das Doppelsalz immer ungemischt aus, und von einer Mischung in allen Verhältnissen. und desshalb von einer directen Isomorphie zwischen KNO_3 und $AgNO_3$ ist durchaus nicht die Rede 2 .

Stellt man die Resultate der Untersuchung graphisch dar, so erhält man einen isolirten Punkt für das Doppelsalz (das ganz ausserhalb der Verbindungslinie der beiden einfachen Salze fällt) und zwei geringe Anfänge von Mischung in den beiden Extremen. Dass wir es hier, was diese Mischung betrifft, nicht mit einer direct isomorphen, sondern mit einer isodimorphen Mischung zu thun haben, ist, obwohl nicht experimentell zu beweisen, jedenfalls dadurch sehr wahrscheinlich, dass 1) KNO₃ und AgNO₃, obwohl beide rhombisch sind, doch einen vollkommen verschiedenen Habitus haben, welche Differenz nicht durch vermittelnde Zwischenformen ausgeglichen wird [es ist kaum denkbar, dass zwei so abweichende Formen direct mischbar sein würden]; 2) dass für

 $^{^1}$ Es entstand in jeder Lösung nur das Doppelsalz neben einem der einfachen Salze; 1 und 3 können nicht zusammen vorkommen. Die beigemischten Spuren wurden an ganz einschlussfreien homogenen Fragmenten mikrochemisch (mittelst K_2 Cr O_4 resp. Pt Cl_4) nachgewiesen.

² Die von H. Rose untersuchte Mischung $3 \, \mathrm{KNO_3}$, $\mathrm{Ag\,NO_3}$ ist also höchst wahrscheinlich ein nicht-homogenes Gemisch von monoklinem KAg $\mathrm{N_2O_6}$ und rhombischem KNO₃ gewesen.

zwei sich direct isomorph mischende Körper immer eine grössere chemische Ähnlichkeit verlangt wird, als zwischen Kalium und Silber herrscht. Die Annahme einer labilen und einer stabilen Modification kommt mir also viel wahrscheinlicher vor, so dass die graphische Darstellung wie Fig. 4 aussehen wird. Ganz ähnliche Verhältnisse wie zwischen KNO3 und Ag NO3 herrschen wahrscheinlich auch zwischen Ag NO3 und den Nitraten von NH4, Rb, Cs und Tl; weiter zwischen KClO3 und AgClO3 etc.

Ein anderes wichtiges Beispiel ist K₂SO₄ und (wasserfreies) Na₂ S O₄. Auch hier hat man wiederum eine directe Isomorphie angenommen, obwohl beide rhombische Sulfate sich durchaus unähnlich sehen. Beide Salze bilden ohne jeden Zweifel ein Doppelsalz, das sich sofort als chemische Verbindung dadurch erweist, 1) dass es bedeutend schwerer ist, als jedes der einfachen Sulfate, 2) dass es verhältnissmässig leicht schmelzbar ist, während sowohl $K_2 S O_4$ als $Na_2 S O_4$ äusserst

strengflüssig (erst bei Weissgluth schmelzend) sind.

Die chemische Untersuchung des Doppelsalzes ergab die constante Zusammensetzung 3K₂SO₄ + Na₂SO₄ oder K₃Na $\mathrm{S}_{2}\,\mathrm{O}_{8}.\,$ Die von verschiedenen Forschern ausgeführte krystallographische Untersuchung zeigte, dass K₂SO₄ rhombisch, jedoch pseudohexagonal; Na₂SO₄ rhombisch, jedoch nicht pseudohexagonal ist, während das Doppelsalz streng hexagonal ist. Die optisch einaxigen Krystalle des letzten sehen den optisch zwei
axigen des $\mathrm{K}_2\mathrm{SO}_4$ so durchaus ähnlich, dass sie ohne eingehende optische Untersuchung nicht zu unterscheiden sind. Auch hier ist die Annahme einer Isomorphie zwischen K₂ S O₄ und dem Doppelsalz unrichtig — ebenso die einer Isomorphie zwischen den einfachen Sulfaten — vielmehr lieferte die Zusammenkrystallisirung in verschiedenen Verhältnissen mir wiederum das Resultat, dass das Doppelsalz sich nicht mit den einfachen Salzen mischt, sondern immer ganz rein mit seinen eigenen physikalischen Eigenschaften auskrystallisirt neben einem der beiden einfachen Salze, die auch fast ganz rein (nur mit Spuren des anderen Salzes gemischt) sich abscheiden. Die graphische Darstellung ist also wiederum die eines isolirten Doppelsalzes mit Anfängen einer isodimorphen Mischung an den beiden Extremen (Fig. 5). Dass das Doppelsalz dem reinen $K_2 S O_4$ äusserlich so ähnlich sieht, ist eine Folge der Morphotropie und hat mit Isomorphismus nichts zu thun.

Ganz analog zu den vorigen Fällen ist nach meiner Ansicht der Isomorphismus zwischen $CaCO_s$ und $MgCO_s$. Ich behaupte das aus den folgenden Gründen:

- 1) Dass Calcium und Magnesium chemisch viel zu abweichend sind, um von einer directen Isomorphie ihrer Salze reden zu können. Obwohl beide Metalle bivalent sind, gehört ersteres bekanntlich in die Baryumgruppe und letzteres in die Zinkgruppe.
- 2) Dass die zahlreichen Analysen der natürlichen Caund Mg-Carbonate fast alle zurückzuführen sind auf die drei Gruppen:
 - a. Schwach Mg-haltige Kalkspathe.
 - b. " Ca- " Magnesite.
 - c. Normaldolomite aus gleichen Molecülen der beiden Carbonate.

Die nicht zu diesen drei Classen gehörenden Zusammensetzungen bleiben äusserst seltene Ausnahmen.

- 3) Das Doppelsalz $\operatorname{CaMgC_2O_6}$ hat, obwohl scheinbar vollständige Formähnlichkeit mit den beiden einfachen Nitraten zeigend, so durchaus abweichende Eigenschaften, dass man es unmöglich als Mischung der beiden einfachen Carbonate betrachten kann.
- 4) Die Constanz sowohl der chemischen Zusammensetzung als der physikalischen Eigenschaften des Normaldolomits schliesst die Möglichkeit einer Mischung oder Isomorphie des Doppelcarbonats mit den einfachen Carbonaten gänzlich aus.

Tschermak ¹ zeigte im Jahre 1881. dass auch die allgemein angenommene Formähnlichkeit von Dolomit, Calcit und Magnesit nur eine scheinbare ist. indem der Dolomit nicht hemiëdrisch ist, wie der Kalkspath, sondern tetartoëdrisch, wie sich daraus ergibt, dass erstens (wie schon Levy. Dava und Des Cloizeaux bemerkt hatten) die Skalenoëderflächen beim Dolomit bloss in halber Zahl auftreten. und zweitens

¹ Min.-Petr. Mitth. IV. S. 99, 1881.

die Atzfiguren, welche durch Einwirkung von HCl auf Spaltungsblättchen des Dolomits entstehen, bald rechts, bald links geneigt sind und ausserdem eine asymmetrische Form besitzen. Auch Haushofer zeigte, dass der Dolomit, ebenso wie der Quarz, oft scheinbar homogene Krystalle bildet, welche jedoch aus rechten und linken Individuen bestehen, die auf sehr unregelmässige Weise verwachsen sind. — Neuerdings hat auch F. Becke¹ die Tetartoëdrie des Normaldolomits durch eingehende Untersuchungen an flächenreichen Krystallen und ihren Zwillingsbildungen bestätigt. Kalkspath dagegen liefert nur monosymmetrische Ätzfiguren. Da nach unseren jetzigen Erfahrungen zwei krystallinische Körper, welche einen verschiedenen Grad von Symmetrie besitzen, nicht isomorph sind, sondern im Gegentheil scharf getrennt werden sollen, glaube ich nicht, dass ein directer Isomorphismus zwischen Kalkspath und Dolomit existirt, ebensowenig wie zwischen Dolomit und Magnesit, indem auch letzteres Mineral nach F. Becke 2 in seiner Krystallstructur vom Dolomit abweicht. da es monosymmetrische Ätzfiguren liefert.

Andere (obwohl nicht so beweiskräftige) Andeutungen der Unwahrscheinlichkeit der directen Isomorphie zwischen Kalkspath und Dolomit liefert die auch von Tschermak erwähnte Abweichung im Zeichen des einen der beiden Ausdehnungscoëfficienten α und β : Es ist nämlich nach Fizeau

Calcit . . . $\alpha = 0.002696$ $\beta = -0.000499$ Dolomit . . $\alpha = 0.002233$ $\beta = +0.000506.$

Weiter ist anzuführen die von Jannetaz³ beobachtete Erscheinung, dass die Richtung der grössten Wärmeleitungsfähigkeit beim Dolomit horizontal liegt, während sie bei Kalkspath vertical steht (also mit der krystallographischen Hauptaxe zusammenfällt).

Weiter liesse die auffallende Differenz in dem Verhalten gegenüber schwachen Säuren in der Kälte, die Kalkspath wohl, doch Dolomit nicht lösen, ebenfalls schon vermuthen. dass man es hier mit einem chemisch ganz anderen Körper, dessen Molecüle wahrscheinlich wegen ihres auffallenden Wie-

¹ Min.-Petr. Mitth. X. 93, 1888.

² Min.-Petr. Mitth. XI. 224, 1890.

³ Bull. soc. min. II. 104, 1879.

derstandes gegen Säuren eine ganz abweichende Structur besitzen, und nichts mit einer Mischung von Calcit und Magnesit zu thun habe. Ich will jedoch nicht verneinen, dass die Thatsache, dass Magnesit ebenfalls nicht in kalten Säuren löslich ist die Beweiskraft dieser Argumentation bedeutend abschwächt, indem z. B. auch die Oligoklase, welche eine Mischung von durch H Cl zersetzbarem Anorthit und nicht zersetzbarem Albit sind, durch Salzsäure nicht angegriffen werden. Eine Entscheidung zwischen Doppelsalz und isomorpher Mischung lässt sich also auf diese Weise nicht gewinnen.

Auch der Unterschied im Molecularvolum bei den Carbonaten, obwohl auffallender zwischen Calcit und Magnesit (Mol.-Vol. Calcit = $\frac{100}{2.712}$ = 36.87 und Mol.-Vol. Magnesit = $\frac{84.5}{3.017}$ = 28.01), sodass eine directe Isomorphie zwischen beiden wenig wahrscheinlich scheint, zeigt nicht deutlich genug, dass der Dolomit (Mol.-Vol. = $\frac{184.5}{2.872}$ = 51.03, oder zum Vergleich mit den beiden anderen halbirt zu 25.52) hier eine chemische Verbindung und keine Mischung ist, indem uns die Grenzen der Molecularvolumdifferenzen, bei welchen von isomorpher Mischung keine Rede mehr sein kann, bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Der strenge Beweis, dass die Isomorphieverhältnisse zwischen Ca CO₃ und Mg CO₃ analog sind mit denen von K NO₃ und Ag NO₃ oder von K₂SO₄ und Na₂SO₄, könnte nur durch Darstellung einer möglichst vollständigen Reihe von Mischungsproducten zwischen den beiden Endgliedern geliefert werden. Versuche, eine solche Mischungsreihe zu erhalten durch Erhitzen der geeigneten Lösungen in zugeschmolzenen Glasröhren, führten zu keinem Resultate, indem es mir nicht gelang, homogene und genügend grosse Krystalle zu erhalten.

Ich habe dennoch versucht, die Sache mittelst specifischer Gewichtsbestimmungen an den reinen Mineralen zu entscheiden.

Ich bediente mich der Methode der Suspension in schweren Flüssigkeiten, wählte als eine solche die Jodmethylenxylolmischung und als Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit ein kleines Pyknometer (ca. 5 cc) mit eingeschliffenem Glasstöpsel mit Capillarröhre¹.

Um sicher zu gehen wurde vorher an einem Mineral, das immer rein vorkommt, das specifische Gewicht bestimmt. Am Besten eignet sich hierzu der Quarz. Zahlreiche Quarzsplitter zeigten dasselbe Verhalten. Ihr specifisches Gewicht bestimmte ich bei 15° C. zu 2.649, 2.650, 2.649. Es stimmt das also vollkommen mit der von Goldschmidt angegebenen Zahl 2.650.

Es wurde jetzt übergegangen zu den specifischen Gewichtsbestimmungen der reinen Carbonate.

Beim Calcit ist es verhältnissmässig leicht reines Material zu bekommen, indem der isländische Kalkspath wohl den strengsten Anforderungen in Bezug auf Reinheit genügt. An Spaltungsrhomboëdern dieses Minerals, worin ich weder Mg noch Fe qualitativ entdecken konnte, bestimmte ich das specifische Gewicht zu 2.716. Goldschmidt (l. c. p. 129) fand als Mittelzahl für ganz reinen Calcit 2.714.

Da jedoch bei Mineralen die Möglichkeit einer ganz geringen Beimischung von chemisch kaum nachweisbaren Substanzen, welche das specifische Gewicht um ein Geringes beeinflussen können, immer bestehen bleibt, so beschloss ich dasjenige des Kalkspaths an künstlich dargestellten chemisch reinen CaCO₃-Rhomboëdern zu bestimmen.

Die Darstellung geschah nach den beiden von Bourgeois angegebenen Methoden. Amorphes frisch gefälltes Ca C O_3 wurde mit Chlorammoniumlösung in zugeschmolzenen Glasröhren zu wiederholten Malen bis 180° C. erhitzt, bis das Ca C O_3 ganz krystallinisch geworden war. Auch wurde eine Chlorcalciumlösung mit Harnstoff in zugeschmolzenen Röhren bis 150° C. erhitzt, bei welcher Temperatur der Harnstoff bekanntlich zerlegt wird in N H_3 und C O_2 , welche das Ca C O_3 krystallinisch präcipitiren.

Es resultirten nach beiden Methoden scharfe Calcitrhom-

Dieser Apparat gestattet ein ebenso genaues, jedoch weit rascheres Arbeiten als das vielverwendete Kölbehen von 25 ee, indem das zeitraubende Einstellen auf die Theilstriche mittelst Streifen Filtrirpapiers wegfällt.

² Annalen des k. k. Hofmuseums. Wien 1886. I. p. 130.

³ Comptes rendus 1886. 103. p. 1088.

boëderchen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm Seitenlänge; sie zeigten sich unter dem Mikroskop ideal rein und optisch ganz homogen. Sie wurden, nach wiederholter Reinigung in heissem Wasser, getrocknet und in Jodmethylenxylolmischung zur Suspension gebracht; das specifische Gewicht der Krystalle, welches fast bei allen gleichmässig war, wurde auf diese Weise bestimmt zu 2.711—2.712 bei 16° C.

Das specifische Gewicht des Dolomits wurde an ganz reinen wasserklaren Spaltungsstücken bestimmt. Sie wurden zuvor mit kalter verdümnter Salzsäure und Essigsäure gewaschen: das Wegbleiben jeder Gasentwicklung zeigte. dass hier reiner Normaldolomit vorlag.

Das ausgezeichnetste Material lieferten die bekannten Dolomitrhomboëder aus dem Binnenthal in der Schweiz. Siewaren ganz wasserklar und zeigten sich eisenfrei. Das specifische Gewicht zahlreicher gleichmässiger Fragmente ergab die Zahlen 2.873, 2.870, 2.871, 2.873, also im Mittel 2.872. Fragmente von Dolomit aus dem Fassathal und von einem Dolomit von unbekanntem Fundort ergaben Zahlen zwischen 2.873 und 2.866 schwankend. Das Material war jedoch nicht so ausgezeichnet wie das vorzügliche vom Binnenthal.

Mit ziemlicher Gewissheit ist also für das specifische Gewicht des reinen Normaldolomits die Zahl 2.872 anzunehmen¹.

Bei dem dritten Carbonate, dem Magnesit, gelang es mir nicht genügend reine und klare Rhomboëder zu bekommen, welche bekanntlich auch äusserst selten sind. Ich muss mich also der von Breithaupt bestimmten Zahl 3.017 des specifischen Gewichts der wasserklaren Magnesitspathkrystalle von Snarum in Norwegen bedienen, welche Krystalle nach Scheerer und Haushofer 2 aus fast so gut wie chemisch reinem Mg C O_3 bestehen.

Berechnet man das specifische Gewicht des Dolomits $(54.23\,^{\circ})_{o}$ Ca C O $_{3}$ und $45.77\,^{\circ})_{o}$ Mg C O $_{3}$), als isomorphe Mischung von Calcit und Magnesit betrachtet, so erhält man die Zahl 2.843. Diess gibt also mit der beobachteten 2.872

Dass die auf ihr specifisches Gewicht untersuchten Dolomite wirklich das reine Doppelsalz Ca Mg C₂ O₆ darstellten, wurde ausserdem noch nachträglich durch die Bestimmung ihres Ca O-Gehalts bewiesen.

² Sitz.-Ber. der k. bayr. Akad. d. Wiss. 1881. S. 225.

die ansehnliche und jedenfalls weit ausserhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers fallende Differenz 0.029. Es findet also eine ansehnliche Volumcontraction statt, wodurch der Dolomit sich genügend als chemische Verbindung und nicht als isomorphe Mischung erweist.

Zu dieser von dem arithmetischen Mittel stark abweichenden, jedoch immer constant bleibenden Zahl des specifischen Gewichts gesellt sich die schon erwähnte Erscheinung, dass unter den zahlreichen analysirten Ca Mg-Carbonaten durchaus nicht die vollständige Mischungsreihe vertreten ist, sondern dass ausser dem Normaldolomit nur Mischungen in der Nähe der reinen Endglieder vorkommen. Rammelsberg erwähnt in seiner Mineralchemie Kalkspathe mit 0, 0.18, 0.85, 0.92 und 1.21 % Mg O (also im Maximum ca. 2.5 % Mg C O₃) und Magnesitspathe mit 0, 0.65, 0.86, 1.01 und 1.58 % Ca O (also im Maximum ca. 3.0 % Ca C O₃).

Ich glaube deshalb für die Ca- und Mg-Carbonate eine ähnliche Erklärung annehmen zu dürfen, wie für K Ag-Nitrat und K Na-Sulfat, dass sie nämlich nur ein Doppelsalz und geringe isodimorphe Mischungen an den beiden Extremen bilden, so dass die graphische Darstellung wie Fig. 6 aussehen wird. Ich nehme also an, dass Ca C O₃ nicht direct isomorph ist mit Mg C O₃, sondern dass jedes dieser Carbonate eine stabile und eine labile Modification besitzt. Die schwach Mghaltigen Kalkspathe sind also Mischungen des stabilen Ca C O₃ mit dem labilen Mg C O₃. Auf ähnliche Weise wird auch in den schwach kalkhaltigen Magnesiten ein labiles Ca C O₃ auftreten ².

Das tetartoëdrische Doppelsalz jedoch ist mit keiner dieser Modificationen isomorph, sondern steht sowohl krystallographisch als physikalisch vollkommen isolirt, es mischt sich (weil seine Molecüle wahrscheinlich ganz anders gestaltet sind) nicht mit den einfachen Carbonaten. Wohl kann es

¹ Zweite Auflage. S. 224—226.

² Die schon oben erwähnte von Tschermak nachgewiesene Thatsache, dass die Magnesit-Rhomboëder aus Theilen mit monosymmetrischen und solchen mit asymmetrischen Ätzfiguren zusammengesetzt sind, wäre vielleicht so zu erklären, dass hier die beiden Modificationen des Mg CO₃ mit einander verwachsen vorkommen.

sich mit dem wahrscheinlich ebenfalls tetartoëdrischen Doppelsalze $\operatorname{CaFeC_2O_6}$, $\operatorname{CaMnC_2O_6}$ isomorph mischen, was z.B. in den Braunspathen dadurch bewiesen wird, dass immer die Summe der Mg-, Fe-, Mn-Carbonatmolecüle gleich der Summe der $\operatorname{CaCO_3}$ -Molecüle ist.

Dass die drei stabilen Formen von $Ca C O_3$, $Mg C O_3$ und $Ca Mg C_2 O_6$ einander äusserlich gauz ähnlich sehen, ist wiederum eine Folge der Morphotropie und hat mit Isomorphismus nichts zu thun.

Nach meiner Ansicht wird also, wenn in der Natur eine gemeinschaftliche Lösung von Ca- und Mg-Carbonat (z. B. beide als Bicarbonate gelöst) zur Auskrystallisirung gelangt, immer das Doppelsalz Normaldolomit neben dem fast reinen Kalkspath auskrystallisiren, während intermediäre isomorphe Mischungen niemals vorkommen können. — Es ist wirklich schon oft nachgewiesen, dass in dolomitischen Kalksteinen die Dolomitkörner neben Kalkspathkörnern vorkommen. Werden derartige Mg-haltige Kalksteine der Verwitterung und Auslaugung durch Kohlensäure-haltige Gewässer ausgesetzt, so lösen sich wieder die Kalkspathkörner und die reinen Normaldolomitrhomboëder (welche eben wie in allen schwachen Säuren auch fast unlöslich in CO₂-haltigem Wasser sind) bleiben als "Dolomitsand" zurück. Homogene zwischenliegende isomorphe Mischungen findet man niemals.

Ich will jedoch erwähnen, dass man einigemale zwischen dem Kalkspath und dem Dolomit stehende Carbonate:

$$\begin{array}{l} 2 \operatorname{Ca} \operatorname{C} \operatorname{O}_{3} + \operatorname{Mg} \operatorname{C} \operatorname{O}_{3} \\ 3 \operatorname{Ca} \operatorname{C} \operatorname{O}_{3} + 2 \operatorname{Mg} \operatorname{C} \operatorname{O}_{3} \end{array}$$

und nur einmal ein zwischen Dolomit und Magnesit stehendes Mineral:

$$Ca C O_3 + 3 Mg C O_3$$
 (Konit)

analysirt hat.

Ich kann jedoch auf Grund des Umstandes, dass die untersuchten Carbonate nicht vor der Analyse als homogen geprüft sind, und besonders desshalb, weil sie so äusserst selten angetroffen sind (nämlich nur einigemal gegenüber der grossen Zahl der Normaldolomite, der schwach Mg-haltigen Calcite und der schwach Ca-haltigen Magnesite), nicht anders annehmen, als dass man hier inhomogene Gemische

analysirt hat. Solche können nämlich sehr leicht vorkommen, obwohl sie anscheinend homogene Krystalle bilden können. Es kann z. B. der Normaldolomit eine parallel orientirte Hülle um einen Kern von Kalkspath (oder umgekehrt) bilden; wie z. B. Na NO₃ parallel orientirt um das nicht damit isomorphe Ca CO₃ sich absetzt. Weiter kann auch ein Kalkspathkrystall durch Mg CO₃-haltige Lösungen partiell in Dolomit verwandelt werden unter Beibehaltung der Form. Werden aber derartige Mischungen ohne vorherige Constatirung der Homogenität mittelst optischer Untersuchung oder Fractionirung des zerkleinerten Materials in schweren Flüssigkeiten analysirt, so liefern die Analysen natürlich die verschiedensten Zusammensetzungen¹.

Die oft gemachten Erklärungen, dass mehrere Doppelsalze (also nach verschiedenen constanten Proportionen) zwischen den reinen Endgliedern existiren oder dass sogenannte "Krystallisationscentra" vorkommen, d. h. einzelne bevorzugte Mischungsverhältnisse, halte ich nicht für richtig, wenigstens sehe ich keinen einzigen stichhaltigen Grund sie anzunehmen. Ebensowenig richtig ist nach meiner Ansicht die ebenfalls gemachte Annahme, dass zwischen den Doppelsalzen und den isomorphen Mischungen unmerkbare Übergänge bestehen, dieses widerstreitet zu sehr unseren ietzigen chemischen Begriffen. Ein Doppelsalz ist immer eine chemische Verbindung nach constanten und einfachen Proportionen mit physikalischen Eigenschaften, die abweichend sind von denen der reinen Salze; bei isomorphen Mischungen dagegen treten wechselnde und durchaus keine einfachen Mischungsverhältnisse auf, während ihre physikalischen Eigen-

Ich will hier noch nachdrücklich darauf hinweisen, dass wir nach meiner Ansicht aus der grossen, jetzt im Gebiete des Isomorphismus herrschenden Confusion nicht anders hinauskommen können als durch das vorsichtige und sorgfältige Studium der Mischungserscheinungen. Weder Formähnlichkeiten (seien sie auch noch so auffallend), noch parallel orientirte Umeinanderkrystallisirungen, noch Krystallisationen aus übersättigten Lösungen — wie interessant diese Erscheinungen auch sein mögen, geben uns zuverlässige Resultate, indem sie ebensogut bei morphotropen als bei echt isomorphen Körpern vorkommen werden. Sie setzen uns nicht in Stand, die richtigen chemischen Schlussfolgerungen zu ziehen, welche die echte (aus Mischungsversuchen abgeleitete) Isomorphie immer gestattet.

schaften immer als Summirung derjenigen der Endglieder erscheinen werden¹.

Von den drei möglichen Typen von Mischungen, nämlich 1) der directen isomorphen Mischung, 2) der isodimorphen Mischung und 3) der isodimorphen Mischung mit Doppelsalzbildung, wird der dritte wahrscheinlich oft in der Chemie und Mineralogie vorkommen. Während wir die drei hierbei vorkommenden Arten von Krystallen:

- 1) Mischkrystalle des Typus A (mit schwachem Procentgehalt von B);
- 2) Krystalle des chemisch reinen Doppelsalzes;
- 3) Mischkrystalle des Typus B (mit schwachem Procentgehalt von A)

bei künstlicher Verbindung, bei in Wasser löslichen Salzen immer darstellen und nachweisen können, dass andere Mischungen oder Doppelsalze nicht vorkommen können, ist dieses bei den Mineralen nicht so leicht. Gegenwärtig ist die künstliche Darstellung von Mineralen noch nicht so weit fortgeschritten, um genügend grosse homogene Mischkrystalle darzustellen. Wir sind also vorläufig immer noch auf die Analysen der in der Natur vorkommenden Minerale angewiesen. Da jedoch hier erstens (besonders bei den opaken Erzen) die Möglichkeit existirt, dass mechanische Gemenge als isomorphe Mischungen analysirt worden sind, und zweitens, dass man das Fehlen der intermediären Mischungen dem Zufall zuschreibt (und meint, dass man später glücklicher sein und sie antreffen wird), so werden wir hier nicht so rasch zu einer befriedigenden und überzeugenden Erklärung kommen. wie bei den künstlichen Salzen, um so mehr, als mir bei auffallenden Formähnlichkeiten zwischen den drei Krystallarten die so einfach lautende Erklärung des directen Isomorphismus nicht unwahrscheinlich klingt.

¹ Ich will beiläufig noch aufmerksam machen auf den fast in allen chemischen und mineralogischen Lehrbüchern vorkommenden unrichtigen Ausdruck: "isomorphe Mischung gleicher Molecüle." Es ist dies eine vollständige "contradictio in terminis". Sobald die chemische Analyse das einfache Molecularverhältniss nachgewiesen hat, ist die Möglichkeit einer isomorphen Mischung ausgeschlossen und wird die physikalische Untersuchung immer ergeben, dass ein ganz neuer Körper mit anderen Eigenschaften entstanden ist.

Ich glaube dennoch, dass auch der dritte Typus von Mischungen, d. h. die isodimorphe Mischung, in beschränkten Verhältnissen mit Doppelsalzbildung (und meistens noch morphotropischen Beziehungen zwischen den drei Krystallarten) oft in der Mineralogie vorkommen wird. Ich gründe diese Ansicht:

1) Auf die bei zahlreichen Mineralen nachgewiesene Bildung eines Doppelsalzes gleicher Molecüle.

2) Auf die auffallende Thatsache, dass die ausserdem in der Natur vorkommenden Mischungen beschränkt sind auf die Nähe der beiden reinen Endglieder, sodass die übrigen Mischungen fehlen oder nur äusserst selten vorkommen, während man bei der überreichen Gelegenheit an Mischung in verschiedenen Verhältnissen, welche die Natur darbietet, doch zweifellos deren fehlende Mischungen hätte antreffen müssen. wenn sie bestehen könnten.

3) Auf die ebenfalls merkwürdige Erscheinung, dass das Doppelsalz mit einem oder allen beiden einfachen Salzen eine Differenz in der Symmetrie zeigt, welche die Erklärung der directen Isomorphie ausschliesst.

4) Auf die Wahrscheinlichkeit, dass der bei künstlichen Salzen wahrgenommene Mischungstypus sich auch in der Natur wiederholen werde.

Folgende Beispiele mögen Obiges erläutern 1.

Die Pyroxene CaSiO₃ (Wollastonit) und MgSiO₃ (Enstatit) mischen sich nicht in jedem Verhältniss, sondern bilden ein Doppelsalz MgCaSi₂O₆ (Diopsid), während an den beiden Extremen nur Mischungen in sehr beschränktem Maasse vorkommen. So kommen Enstatite vor mit 0, 0.67 und $2.11\,^{0}/_{0}$ CaO (auch die Bronzite und Hypersthene sind nur schwach kalkhaltig, z. B. mit 0.58, 1.04, 1.90, 2.12, 2.73, 3.09 bis höchstens $3.55\,^{0}/_{0}$ CaO), während Wollastonite mit 0, 0.25, 0.65 bis $1.1\,^{0}/_{0}$ MgO vorkommen. Beide Zusammensetzungen sind sehr weit entfernt von der des Doppelsalzes mit $25.93\,^{0}/_{0}$ CaO und $18.52\,^{0}/_{0}$ MgO. Zwischenliegende Mischungen kommen nicht vor. — Was die Krystallform der

¹ Die Angaben der chemischen Zusammensetzung sind meist dem Handbuch der Mineralchemie von Rammelsberg (2. Auflage) entnommen.

drei Silicate betrifft, so will ich hier bemerken, dass der monokline Diopsid zwar morphotrop ist mit dem rhombischen Enstatit, jedoch nicht mit dem monoklinen Wollastonit. Versuche, zwischen beiden Formen eine Ähnlichkeit zu erzwingen. müssen nach meiner Ansicht als verfehlt betrachtet werden: der Wollastonit gehört, unbefangen betrachtet, durchaus nicht in die Pyroxengruppe. Eine Isomorphie zwischen Wollastonit und Diopsid (resp. Enstatit) ist also gänzlich ausgeschlossen. ebensowenig kommt eine solche vor zwischen Diopsid und Enstatit. Wie ähnlich beide einander auch sehen im äusseren Habitus, so ist doch die Differenz der Krystallsysteme ein Hinderniss für eine directe Isomorphie. — Das Doppelsalz Ca Mg Si₂ O₆ wird sich also nicht mit einem der beiden einfachen Silicate mischen, sondern nur mit ähnlichen Doppelsalzen Ca Fe Si, O₆, Ca Mg Si, O₆ etc. Ebenso kann das Mg Si O₃ sich nur direct und in jedem Verhältniss mit Fe Si O₃ mischen. Der geringe Kalkgehalt der Enstatite, Bronzite und Hypersthene kann nur eine Folge sein von geringer Beimischung von labilem rhombischen Ca Si O_a; ebenso gehört der geringe MgO-Gehalt der Wollastonite einem labilen monoklinen Mg Si O₃ an. In beiden kommen jedoch keine Molecüle des Doppelsalzes vor. — Wir treffen also in der Enstatit-Diopsid-Wollastonit-Gruppe die drei Eigenschaften des Mischungstypus III an: 1) ein Doppelsalz von constanter chemischer Zusammensetzung. 2) eine grosse Lücke in der Mischungsreihe links und rechts des Doppelsalzes, und 3) krystallographische Differenzen der drei Silicate. Ist man später im Stande, an den drei reinen (besonders eisenfreien) Mineralen (oder noch besser an künstlich dargestellten) die physikalischen Constanten, wie specifisches Gewicht, Lichtbrechungsvermögen etc., zu bestimmen, so wird auch das Doppelsalz wahrscheinlich deutliche (vielleicht sogar starke) Abweichungen von der Additivität zeigen.

Ein ähnliches Beispiel liefert uns die Olivingruppe in den Mg- und Ca-Monosilicaten, obwohl nur eines der einfachen Salze (das Ca₂ Si O₄) fehlt. Zwischen Mg₂ Si O₄ (For-

¹ Auch hier besteht wiederum derselbe chemische Grund gegen die Isomorphie, wie bei Dolomit, nämlich der grosse chemische Contrast zwischen Magnesium und Calcium.

sterit) und dem Doppelsalz Mg Ca Si O₄ (Monticellit) fehlen wiederum die zwischenliegenden Mischungen. Die Forsterite enthalten 0—0.85 °/₀ Ca O (ebenso die Olivine meistens O bis 0.21 °/₀ Ca O, nur ein Olivin zeigte 3.07 °/₀), während die Monticellite 35.88 °/₀ Ca O enthalten: es ist also wieder eine grosse Lücke vorhanden. Wird später das Calciummonosilicat als Mineral entdeckt werden, so kann man fast sicher schon im Voraus sagen, dass es ebenfalls nur einen geringen Mg O-Gehalt aufweisen wird. — Monticellit und Forsterit sind weiter — obwohl beide rhombisch sind und ziemlich ähnlichen Habitus besitzen — nach meiner Ansicht nicht isomorph, sondern ihre Formähnlichkeit ist nur eine Folge der Morphotropie. Auch sind die Differenzen ihrer Krystallwinkel und Axenverhältnisse:

Forsterit . . . a : b : c = 0.4648 : 1 : 0.5857 Monticellit . . . 0.4337 : 1 : 0.5757

viel grösser als bei den echt isomorphen $\mathrm{Mg_2\,Si\,O_4}$ und $\mathrm{Fe_2\,Si\,O_4}$:

Forsterit . . . a:b:c=0.4648:1:0.5857Fayalit . . . 0.4584:1:0.5793.

Sehr auffallende Beispiele bietet uns weiter die Gruppe der Eisenbisulfide, sowohl was ihre rhombische als was ihre reguläre Reihe betrifft.

Die drei rhombischen Minerale Markasit (FeS₂), Arsenkies (FeSAs oder FeS₂ + FeAs₂) und Arseneisen (FeAs₂) sind nicht isomorph, sondern das Doppelsalz steht wiederum isolirt mit $19.63\,^{\circ}/_{0}$ S und $46.01\,^{\circ}/_{0}$ As, während die Markasite nur wenig As $(0,\,0.93-4.39\,^{\circ}/_{0})$ und das Arseneisen nur wenig S $(0,\,0.70,\,1.10,\,1.97,\,2.36,\,3.18,\,4.31,\,5.18-7.22\,^{\circ}/_{0})$ enthalten. Auch hier trifft man also wiederum links und rechts des Doppelsalzes eine beträchtliche Lücke an.

Was die Formenähnlichkeit zwischen den drei Mineralen betrifft, so ist erstens das Arseneisen viel zu abweichend sowohl vom Markasit als vom Arsenkies, um noch eine ungezwungene Analogie annehmen zu können. Sowohl im Habitus als im Krystallwinkel ist ein deutlicher Unterschied von den beiden anderen vorhanden. Ich halte es demnach für krystallographisch völlig unabhängig: es ist nicht nur nicht isomorph, sondern auch nicht morphotrop mit FeS₂ und FeSAs. — Was diese beiden letzteren betrifft, so weisen sie

allerdings unverkennbare Formähnlichkeiten auf: die Abweichungen ihrer Winkel- resp. Axenverhältnisse sind jedoch nach meiner Ansicht grösser als sie bei echt isomorphen Körpern vorkommen:

Markasit . . . ∞ P 106° 5′ a : b : c = 0.7623 : 1 : 1.2167 Arsenkies . . . 111° 12′ 0.6709 : 1 : 1.1888.

Der von Arzruni untersuchte Zusammenhang zwischen Krystallwinkeln und chemischer Zusammensetzung der Glieder der FeS₂, FeAs₂-Reihe zeigt, dass das Doppelsalz nicht als Mischung der beiden einfachen Salze betrachtet werden kann, indem die beobachteten Winkel durchaus nicht mit den berechneten übereinstimmten. Derartige Abweichungen — seien sie auch zu gross für isomorphe Körper — haben nichts Befremdendes, wenn man die Körper als morphotrop betrachtet.

Ganz ähnliche Verhältnisse kommen bei den rhombischen Kobalt- und Nickelarseniden und Sulfoarseniden vor. Zwischen dem Safflorit (Co As₂) und dem Glaukodot (Co S As) trifft man wiederum durchaus keine ununterbrochene Mischungsreihe an, sondern der erste enthält nur bis 2.37% S und der zweite 19.28% S. Isomorph werden sie vermuthlich wiederum auch nicht sein, indem zwischen beiden dieselben Differenzen in Habitus und Winkeln vorkommen werden wie zwischen Fe S As und Fe As₂.

Rhombisches Ni As₂ (Weissnickelkies) enthält nach den Analysen von Hofmann, Hilger und Mc Cay 0.14, 0.16 und 0.60 $^{\circ}$ /₀ S, während rhombisches Ni S As (Wolfachit) 19.39 $^{\circ}$ /₀ S enthält. Zwischen beiden zeigt sich wieder eine grosse Lücke.

Hatten wir in den vorigen Fällen Beispiele von dem dritten Mischungstypus bei nicht regulären Mineralen, wo Abweichungen in Krystallwinkeln oder Habitus oft auffallend oder doch wenigstens deutlich merkbar sind, so haben wir in der regulären Reihe der Fe- (Ni-, Co-) Bisulfide und Arsenide (der Pyritgruppe) Beispiele, dass ähnliche Verhältnisse bei regulären Körpern ebensogut vorkommen können.

Wenn die beiden einfachen Salze und das Doppelsalz gleichzeitig als reguläre Krystalle, z.B. als Würfel, auftreten, so ist die Versuchung, sie als isomorph zu betrachten.

¹ Zeitschr. f. Kryst. etc. VII. 337, 1882.

sehr gross. Ich glaube jedoch, dass die Formähnlichkeit hier ebensowenig wie bei den Ca-, Mg-Carbonaten zu einem derartigen Schluss berechtigt. Denn auch in der Pyritgruppe finden wir immer die Lücke in der Mischungsreihe links und rechts des Doppelsalzes, während krystallographische Abweichungen, die sich hier nur in der Art der Hemiëdrie offenbaren können, wirklich constatirt sind und vielleicht später, wenn die Aufmerksamkeit auf diese Abweichungen gelenkt ist, mehrmals beobachtet werden können. Ich muss hier jedoch ausdrücklich betonen, dass solche Abweichungen vorkommen können, jedoch durchaus nicht nothwendig sind. Zwei Körper A und B und ihr Doppelsalz AB können alle drei als holoëdrische Würfel oder alle drei als Pentagondodekaëder krystallisiren und brauchen doch nicht isomorph zu sein. Die Lücke in der Mischungsreihe und ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften wird diess deutlich anzeigen 1.

Obwohl die Glieder der Pyritgruppe nicht vollständig sind, indem bei Fe nur das Bisulfid, bei Co und Ni nur Arsenide und Sulfoarsenide vorkommen, können wir hier doch immer wieder ein Doppelsalz (Sulfoarsenid) RAsS mit viel Schwefel und das einfache Bi-Arsenid RAs, mit keinem oder wenig Schwefel unterscheiden. Die Lücke existirt auch hier, wie zwischen Speiskobalt (Co As₂) mit 0, 0.32, 0.60, 0.90 S und Kobaltglanz (CoSAs) mit 19.28% S: zwischen Chloantit (Ni As₂) mit 0, 0.14, 0.58, 2.29. 2.90% S und Gersdorffit (NiSAs) mit 19.39 % S².

Während wir bei den vorigen Gliedern der Pyritgruppe eine gleiche Art von Hemiëdrie antreffen (alle sind pentagonal-hemiëdrisch, obwohl das von einigen Forschern

¹ Ich will jedoch nicht bestreiten, dass für derartige physikalische Untersuchungen die Glieder der Pyritgruppe (wie der Erze im Allgemeinen) wegen ihrer Undurchsichtigkeit und der daraus folgenden Schwierigkeit der Erhaltung reiner Substanz sehr ungeeignet sind.

² Es kommen allerdings einige hierzu gehörende Minerale mit zwischenliegendem S-Gehalt vor; sie sind jedoch im Vergleich mit den übrigen sehr selten und bilden wahrscheinlich inhomogene Mischungen nicht bloss von Gliedern der Pyritgruppe, sondern auch von ganz anderen Erzen, wie RAs und RAs3, wie die auffallenden Abweichungen im Arsengehalt und die Ätzversuche Baumhauer's bewiesen haben.

beim Speiskobalt bezweifelt wird 1), haben wir bei dem Ullmannit (NiSbS) ein Beispiel, dass nicht die erwartete parallel-flächige Hemiëdrie, sondern die geneigt-flächige auftritt. Die Ullmannite von Lölling in Kärnthen sind nach v. Zepharovich wirklich tetraëdrisch-hemiëdrisch². Diese auffallende Abweichung in der Art der Hemiëdrie von den übrigen Gliedern der Pyritgruppe hat jedoch, wenn man das NiSbS nur als morphotropes Doppelsalz und nicht als isomorphe Mischung betrachtet, durchaus nichts Auffallendes, ebensowenig wie der Unterschied zwischen der Tetartoëdrie des Dolomits und der Hemiëdrie des Kalkspathes einen Widersinn enthält. Weiter wäre es nicht unmöglich dass der reguläre Korynit Ni(As,Sb)S, dessen Art der Hemiëdrie noch nicht entschieden ist, nicht parallel-flächig hemiëdrisch, sondern tetraëdrisch oder holoëdrisch krystallisirt.

Ich will schliesslich noch darauf aufmerksam machen. dass die scheinbar unnöthig complicirte Erklärung des Isodimorphismus (mit oder ohne Doppelsalzbildung) zwischen zwei regulären Körpern, welche ähnliche Zusammensetzung haben, wirklich bei verschiedenen Substanzen unvermeidlich ist. Dies wird u. a. bewiesen durch die Differenz zwischen zwei echt isomorphen Körpern, wie KCl und RbCl, die sich in jedem Verhältniss mischen, und KCl und NaCl. welche nur parallel an einander krystallisiren, jedoch sich nicht innig mischen (wie sich durch Fractionirung der Producte der gemeinschaftlichen Krystallisation in $\mathrm{CH_2J_2}$ beweisen lässt). Dennoch krystallisiren alle drei Chloride in regulären Würfeln und

¹ Es will mir scheinen, als ob die bei den rhombischen Erzen beobachtete Erscheinung der Übereinstimmung im Habitus zwischen R S₂ und
R S As (wie bei dem morphotropen Markasit und Arsenkies) und die Differenz im Habitus zwischen R S As und R As₂ (wie bei Arsenkies und Arseneisen) auch bei den regulären Gliedern sich wiederholt, indem Pyrit (Fe S₂)
und Kobaltglanz (Co S As), resp. Gersdorffit (Ni S As), deutlich Pentagondodekaëder und Würfel zeigen, während Speiskobalt (Co As₂) und Chloantit
(Ni As₂) mehr in Oktaëdern und Würfeln auftreten und das Pentagondodekaëder hier nicht oder nur sehr untergeordnet auftritt. Ich will jedoch dieser Differenz, welche sich wahrscheinlich nicht consequent durchführen lässt, durchaus kein grosses Gewicht beilegen.

² Die Ullmannitkrystalle von Montenaroa in Sardinien sind jedoch nach ('. Klein peutagonal-hemiëdrisch (dies. Jahrb. 1883. I. 180).

haben ähnliche Zusammensetzung. Weiter hat Lehmann 1 nachgewiesen, dass Chlorammonium zwei reguläre Modificationen besitzt. Isodimorphismus zwischen zwei regulären Körpern wird also durchaus nicht unmöglich sein.

Die beiden regulären Modificationen werden jedoch, obwohl sie vollkommen gleiche Krystallformen besitzen, ganz verschiedene physikalische Eigenschaften, wie specifisches Gewicht, Brechungsindex etc. besitzen. Ihre Krystallmolecüle werden, obgleich beide z. B. Würfel bilden, eine verschiedene Grösse haben, sodass isomorphe Mischungen, welche ausser der gleichen Gestalt auch noch gleiches Volum der sich ersetzenden Krystallmolecüle voraussetzen, nicht stattfinden können.

Befremdendes hat die Erklärung — obwohl sie complicirter ist als die jedenfalls hier nicht zulässige des directen Isomorphismus — also nicht, besonders noch desshalb nicht, weil schon oft zwischen den beiden Modificationen einer dimorphen Substanz auffallende Formähnlichkeiten beobachtet sind. Ich brauche z. B. nur hinzuweisen auf den monoklinen und triklinen Kalifeldspath (Orthoklas und Mikroklin), weiter auf die früher schon angeführten Beispiele des Berylliumsulfats und -Seleniats etc. In all diesen Beispielen kommt Isodimorphie zusammen mit Morphotropie vor. Man sieht aber ein, dass, soll dieselbe Erscheinung im regulären System auftreten, man nothwendigerweise eine absolute Formähnlichkeit (sowohl mit als ohne Unterschiede in der Hemiëdrie) erhält: nur die physikalische Untersuchung kann in solchen Fällen Licht schaffen.

Wie aus den vorher gegebenen Beispielen ersichtlich ist, ist die Erscheinung einer Lücke in der Mischungsreihe an beiden Seiten des Doppelsalzes in Verbindung mit den oft beobachteten Abweichungen in der Symmetrie zwischen dem Doppelsalz und den einfachen Salzen so auffallend und oft vorkommend, dass wir sie nicht mit der Erscheinung einer directen Isomorphie, wo die grösste Formanalogie (sowohl in Krystallwinkeln, Habitus, Krystallsystem als in der

¹ Zeitschr. f. Kryst. etc. X. 321. 1885.

Hemiëdrieart) zusammengeht mit Mischung in allerlei Verhältnissen, wie bei $\operatorname{Mg}\operatorname{Si}\operatorname{O}_3$ und $\operatorname{Fe}\operatorname{Si}\operatorname{O}_3$, bei $\operatorname{Mg}_2\operatorname{Si}\operatorname{O}_4$ und $\operatorname{Fe}_2\operatorname{Si}\operatorname{O}_4$, bei $\operatorname{Co}\operatorname{As}_2$ und $\operatorname{Ni}\operatorname{As}_2$ etc., oder mit der des Isodimorphismus, wie bei $\operatorname{Fe}\operatorname{Si}\operatorname{O}_3$ und $\operatorname{Mn}\operatorname{Si}\operatorname{O}_3$, bei $\operatorname{As}_2\operatorname{O}_3$ und $\operatorname{Sb}_2\operatorname{O}_3$, identificiren können, sondern sie als einen ganz besonderen Mischungstypus (Doppelsalzbildung mit geringen Mischungen an den beiden Extremen) abtrennen müssen.

Diese Abtrennung hat nicht nur einen krystallographischen und besonders physikalischen Grund, sondern auch eine tiefere chemische Bedeutung, indem der dritte Mischungstypus nur bei chemisch deutlich abweichenden Körpern vorkommt. Zwischen Salzen von Mg und Fe, die entweder direct isomorph oder isodimorph sind, und solchen von Mg und Ca, welche Metalle ausser ihrer Bivalenz chemisch fast gar nichts gemein haben, herrscht ein grosser Unterschied. Die Salze (Carbonate, Silicate etc.) all dieser zweiwerthigen Metalle in eine isomorphe resp. isodimorphe Gruppe zu stellen, hiesse die Augen schliessen für die auffallendsten Contraste. Ein vollkommen ähnlicher Unterschied herrscht zwischen K und Ag oder zwischen K und Na einerseits (von denen die ersteren in den Nitraten und Chloraten, die letzteren in den Sulfaten den Typus III repräsentiren), und K, Rb und NH4 andererseits, welche kein Doppelsalz bilden, aber nur direct isomorph oder nur isodimorph sind in Sulfaten und Nitraten. — Auch herrscht derselbe Unterschied zwischen S und As einerseits. welche Doppelsalze bilden, und Sb und As andererseits, welche direct isomorph sind 1.

Anstatt der bis jetzt allgemein angenommenen Weise, all die Glieder zusammen in eine isomorphe resp. isodimorphe Gruppe zu bringen, glaube ich, dass es besser ist, sie in drei unabhängige Gruppen zu scheiden².

¹ Ich will betonen, dass Isodimorphie (Typus II) nicht scharf vom Typus I (directe Isomorphie) und Typus III getrennt ist, indem K und NH₄ und deren Salze sowohl zu I als II gehören können und K und Na sowohl zu II als III. Dagegen sind I und III immer streng getrennt. Auch wird im Allgemeinen die Differenz zwischen III und II viel grösser sein als zwischen I und II.

² Alle Glieder einer der drei Verticalreihen I, II, III sind meistens unter einander isomorph; es kann jedoch auch eine Spaltung in zwei isodimorphe Reihen vorkommen, wie es bekanntlich bei ausgezeichnet isomor-

Die Kalkspathgruppe liesse sich also, wie folgt, eintheilen:

I.	II.	III.
Hexagonal	Hexagonal (rhombo-	Hexagonal
(rhomboëdrisch).	ëdrisch-tetartoëdrisch).	(rhomboëdrisch?).
Ca C O ₃ Kalkspath (nur	Ca Mg C ₂ O ₆ Dolomit	Mg C O ₃ Magnesit
isomorph mit den la-	Ca Fe $C_2 O_6$	Fe CO ₃ Eisenspath
bilen rhomboëdrischen	$\mathrm{Ca}\ \mathrm{Mn}\ \mathrm{C_2}\ \mathrm{O_6}$	Mn C O ₃ Manganspath
Carbonaten von Sr,		Zn CO ₃ Zinkspath
Ba und Pb, jedoch		
niemals mit denen der		
Zinkgruppe).		

I, II und III sind hier morphotrop.

Ebenso die Pyroxengruppe:

I.	II.	III.
Monoklin.	Monoklin.	Rhombisch.
Ca Si O ₃ Wollastonit(viel-	Ca Mg Si ₂ O ₆ Diopsid	MgSiO ₃ Enstatit
leicht isomorph mit den	Ca Fe Si ₂ O ₆ Hedenbergit	(Mg, Fe)SiO ₃ Hypersthem
Bisilicaten von Sr, Ba,		
Pb, jedoch niemals mit	•	
denen derZinkgruppe).		

Nur II und III sind hier morphotrop, I ist krystallographisch unabhängig.

Auch die Olivingruppe:

I.	II.	III.
	Rhombisch.	Rhombisch.
Ca ₂ Si O ₄ fehlt vorläufig.	Ca Mg Si O ₄ Monticellit	Mg ₂ Si O ₄ Forsterit
		$(Mg, Fe)_2 Si O_4$ Olivin
		$\operatorname{Fe_2SiO_4}$ Fayalit

II und III sind hier morphotrop.

Die Minerale der Eisenbisulfidgruppe lassen sich auf ähnliche Weise wie folgt trennen:

A. Die Markasitgruppe:

ī.	II.	III.
Rhombisch.	Rhombisch.	Rhombisch.
FeS_{2} Markasit.	Fe S As Arsenkies Co S As Glaukodot	Fe As ₂ Arseneisen Co As ₂ Safflorit
	Ni S As Wolfachit	Ni As ₂ Weissnickelkies

phen Körpern, wie bei K-, Rb- und Cs-Salzen (z. B. der Platojodonitrite), bei S und Se in den Be-Sulfaten und -Seleniaten vorkommen kann.

I und II sind morphotrop, III ist krystallographisch unabhängig.

B. Die Pyritgruppe:

I.	II.	· III.
Regulär.	Regulär.	Regulär.
FeS_{2} Pyrit	CoSAs Kobaltglanz Ni SAs Gersdorffit Ni SSb Ullmannit (theilweise tetraëdrisch- hemiëdrisch)	Co As ₂ Speiskobalt Ni As ₂ Chloantit

1, II und III sind hier morphotrop.

Ich will schliesslich noch bemerken, dass augenscheinlich die Coëxistenz eines Doppelsalzes mit isomorphen Mischungen mit sich selbst im Streit scheint, indem man meinen könnte. dass aus einer gemeinschaftlichen Lösung zweier Körper A und (wenig) B, alles B sich als Doppelsalz AB neben reinem A abscheiden müsste. — Es ist jedoch eine allgemein bekannte Thatsache, dass labile Modificationen einer Verbindung, welche im freien Zustand nicht bestehen kann, sehr hartnäckig in kleinen Quantitäten in isomorphen Mischkrystallen auftreten können 1. Es scheint also, als ob viele stabile Molecüle A ein einziges instabiles Molecül B' (das wahrscheinlich ähnlich wie A polymerisirt ist) zwingen können. in dieser labilen Modification aufzutreten, obgleich es in Freiheit gesetzt sofort aus einander fallen würde. Sobald die Existenzgrenze (z. B. 1%) dieser labilen Modification erreicht ist, hat die chemische Attraction zwischen A und B freies Spiel und bildet sich das Doppelsalz. Zwischen beiden Kräften: der chemischen Anziehungskraft und der Kraft, welche die labile Modification zur Existenz zwingt, herrscht also eine

Als Beispiele unter den künstlichen Salzen führe ich folgende an: $\operatorname{CuSO_4} + 7\operatorname{aq}$, das unter gewöhnlichen Umständen nicht bestehen kann (der Kupfervitriol hat nur $5\operatorname{aq}$), tritt mit $\operatorname{MgSO_4} + 7\operatorname{aq}$ gemischt in rhombischen und mit $\operatorname{FeSO_4} + 7\operatorname{aq}$ gemischt in monoklinen Mischkrystallen auf. Ein dem Kupfervitriol analoges Kupferchromat ($\operatorname{CuCrO_4} + 5\operatorname{aq}$), das in freiem Zustande nicht besteht (es existiren nur unlösliche basische Kupferchromate), kann jedoch in geringer Quantität in $\operatorname{CuSO_4} + 5\operatorname{aq}$ auftreten.

Art Gleichgewicht, wodurch sowohl erklärt wird, dass Doppelsalz und isomorphe Mischung sich neben einander abscheiden können, als dass letztere nur in beschränktem Maassstabe stattfinden kann, sodass eine ziemlich ansehnliche Lücke zwischen Doppelsalz und Mischung auftreten würde.

Endlich möchte ich noch darauf hinweisen, dass, wie sich deutlich aus den früher erwähnten Beispielen von complicirtem Isomorphismus ergibt, die Morphotropie sich als eine vom echten Isomorphismus durchaus verschiedene Eigenschaft zeigt. Beide Eigenschaften — obwohl jede von ihnen Formähnlichkeiten in chemischen Verbindungen hervorruft - sind wahrscheinlich theoretisch grundverschieden. Wäre es uns gegeben, die kleinsten Krystallelemente (sogenannte "Krystallmolecüle") zu sehen, so würden vielleicht zwei isomorphe Krystallmolecüle nicht bloss gleiche Form, sondern auch gleiches Volum (m. a. W. vollkommen ähnliche Polymerisation) besitzen, wodurch die Fähigkeit des Mischens (wobei das eine Krystallmolecül durch das andere ersetzt werden kann) erklärt wird: zwei morphotrope Krystallmolecüle werden wahrscheinlich nur mehr oder weniger auffallende Gleichheit des äusseren Habitus besitzen: von gleichem Molecularvolum, gleicher Polymerisation und gegenseitiger Ersetzbarkeit im Krystallgebäude ist keine Rede.

Die Morphotropie ist vorläufig — im Gegensatz zu der Isomorphie — eine noch sehr mysteriöse und launenhaft auftretende Eigenschaft: an einen einigermaassen deutlich formulirbaren Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung ist bis jetzt nicht zu denken. Wir können niemals bestimmt vorhersagen. wann sie auftreten wird, indem sie das eine Mal sehr auffallend erscheint, das andere Mal in ganz analogen Fällen gänzlich ausbleibt.

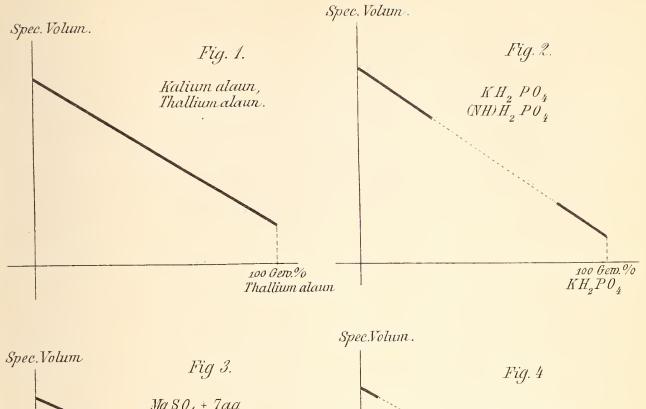
In den beiden Mischungstypen II und III¹ kann z. B. die Morphotropie entweder sehr deutlich auftreten oder nur schwach entwickelt sein oder auch gänzlich fehlen. Bei isodimorphen Körpern ist nämlich theilweise keine (Eisenvitriol und Bittersalz, Na NO₃ und Ag NO₃, Na ClO₃ und Ag ClO₃),

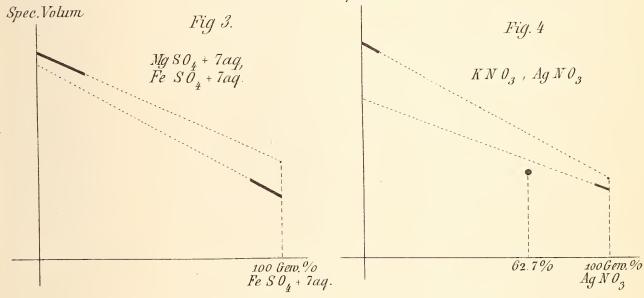
¹ Bei Typus I (der directen isomorphen Mischung) kann natürlich keine Morphotropie vorkommen.

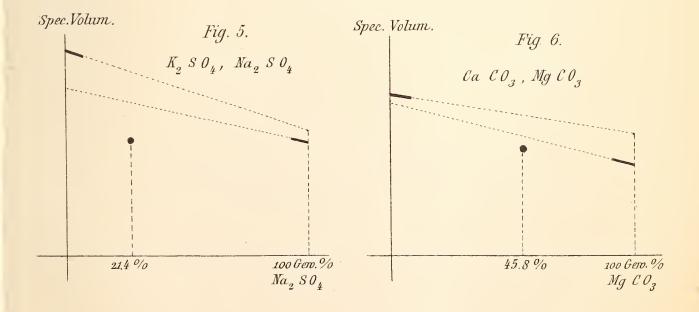
theilweise eine auffallende Formähnlichkeit vorhanden (Orthoklas und Albit, Be-Sulfat und -Seleniat). Bei Typus III ist. wie aus den oben behandelten Fällen ersichtlich ist, das eine Mal bei allen drei (Dolomitgruppe, Pyritgruppe), das andere Mal bei nur zwei der drei Krystallarten (Diopsidgruppe, Markasitgruppe) Formähnlichkeit vorhanden, ohne dass wir einen plausiblen Grund für dieses capriciöse Auftreten vermuthen können.

Das öfters beobachtete Zusammenvorkommen von Isomorphie und Morphotropie zusammen mit der Unmöglichkeit. beide Erscheinungen immer auf rein krystallographischem Wege zu unterscheiden, macht es nach meiner Ansicht nothwendig. der physikalischen Untersuchung des Isomorphismus mehr Aufmerksamkeit zu schenken.

Haag, 28. September 1890.







Bd. XXI. No. 4. — P. Proskuriakow: Über die Untersuchung der Höhlen von Juss. 20. — N. Talysin: Wasserfälle des Jenissej in den Sajanschen Bergen. 26. — N. Witkowsky: Durchgebohrte Steine. 31.

24) Abhandlungen der Uralischen Gesellschaft Naturforschender Freunde. Ekaterinburg. 4°. Jahrg. 1889-90.

Bd. XII. Lief. 1. — N. Nowokreschtschennych: Das Gold in Rotesskaja-Datscha (District Ssolikamsk). 1.

Berichtigungen.

1891. I. Seite 140 Zeile 22 v. o. statt Nitrate lies Carbonate.

, 142 , 2 v. o. , nichts lies nicht.

" 145 " 5 v. u. schon oben erwähnte zu streichen.

, 148 " 14 v.o. lies bei künstlichen Verbindun-

gen, z. B. in

149 , 2 v. o. statt Mischung, in lies Mischung in

149 , 15 v. o. , deren lies die.

150 , 15 v. o. , Mg lies Mn.

" 150 " 5 v. u. " nur lies hier.

158 " 20 v. o. " kann lies können.

" -205 - " 3 v. u. " Asmonit lies Asmanit.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 1891

Autor(en)/Author(s): Retgers J.W.

Artikel/Article: <u>Ueber den Isomorphismus in der Dolomitreihe 132-160</u>