

# **Diverse Berichte**

## Briefliche Mittheilungen an die Redaction.

Eine geologische Reise nach Kleinasien.

Von Franz Toula.

Wien, 20. October 1898.

Im 1. Hefte des XII. Bandes der Beiträge zur Palaeontologie und Geologie Österreich-Ungarns und des Orientes werden unter obigem Titel die Ergebnisse meiner im Juni 1895 an den Bosphorus und an die kleinasiatische Küste des Marmara-Meeres ausgeführten Reise demnächst erscheinen. Vielleicht ist es nicht unerwünscht, wenn ich darüber eine zusammenfassende Darstellung gebe.

Die ältesten Gesteine traf ich auf dem Wege von Lapsaki (Lampsakos) nach Karabigha (Priapos), und zwar zuerst vor dem auf Hornblende-Granitit liegenden Güredsche, wo sich zunächst am Kovanlyk Dere neben vollkrystallinisch-granitischen Massengesteinen viel Quarz-Phyllit und Glimmergneissrollsteine fanden und weiterhin von Eruptivgesteinsgängen durchsetzte Quarz-Phyllite anstehend auftreten, überlagert von dunklen, halbkrySTALLINISCHEN Schiefen (nach NO. fallend), mit Einschlüssen von massigem Quarzit. Im Kuru- oder Kozlu-Dere auf dem Wege von Güredsche nach Balakli stehen zuerst Glimmerschiefer mit Quarzzügen und Milchquarzgängen an und weiterhin Glimmergneisse und Glimmerschiefer. Amphibolporphyrite spielen in dem genannten Thalwege (gegen SO. und O. hinanziehend) eine grosse Rolle. Eruptivtuffe mit dunklen, porphyritischen Einschlüssen ziehen sich gegen die Wasserscheide (gegen den Kemer-Tschai) hinauf.

Vor Karabigha fand ich krySTALLINISCHEN Kalk, der eine schöne Abrasionsfläche erkennen lässt und mit sericitischen Schiefen in Verbindung steht. Bei Karabigha selbst stehen am Meeresufer grüne Schiefer an und etwas landeinwärts über dem Granit (bei Priapos mit grossen Biotitsäulen) grüne Diorit- und Hornblendeschiefer, aus welchen im Türkendorfe Karabigha eine Serpentin- und Kalkkuppe aufragt. Der Granit (bei dem genannten Dorfe feinkörnig) ist von Quarzgängen durchschwärmt. Auch in den Geröllmassen der in die Dardanellen einmündenden Bäche, wie z. B. Tschelat-Tschai, finden sich neben Graniten Glimmerschiefer.

Über das Devon am Bosphorus und an der Nordostküste des Marmara-Meeres und über die tektonischen Verhältnisse desselben geben eine Anzahl von Profildarstellungen eine beiläufige Vorstellung, welche erkennen lassen, dass das Devon dieses Gebietes in hohem Grade gestört, theils in Falten gelegt, theils selbst ausgewalzt, überschoben und von unzähligen Verwerfungen durchsetzt ist. Schiefer und Kalke (Knollenkalke) spielen die Hauptrolle am Bosphorus.

Zwischen Pendik und Kartal (Nordufer des Golfes von Ismid) treten dünnplattige, fossilienreiche Kalke, sandige Schiefer und Sandsteine auf, welche vor Kartal von Porphyrgängen durchsetzt werden.

Herr Prof. Dr. EM. KAYSER hatte die grosse Güte, die von mir in den Schiefen am Bosphorus (Balta-Liman, Kandili und Kanlydscha) und in den Kalken zwischen Pendik-Kartal am Marmara-Meere gesammelten Devon-Fossilien einer Bearbeitung zu unterziehen. Es ist eine Fauna von zusammen 36 Arten, und zwar:

1. *Phacops* sp.
- 1 2 *Cryphaeus laciniatus* F. ROEM. (var. *asiatica* VERN.).
- 1 2 *Beyrichia Roemeri* n. sp.
- . 2 *Orthoceras Stambul* VERN.
- . 2 *Trochoceras Barrandei* VERN.
- . 2 *Aphyllites* sp.
1. *Bellerophon* sp.
1. *Loxonema obliquiarcuratum* SANDB.
- . 2 *Tentaculites* sp.
- . 2 *Styliolina* sp.
- 1 2 *Aviculopecten* sp.
- 1 ? *Avicula* sp.
1. *Pterinaea* aff. *lineata* GF.
1. *Pterinaea Paillettei* VERN.
1. *Cypricardinia crenistria* SANDB.
- . 2 *Centronella Guerangeri* VERN.
- 1 2 *Spirifer Trigeri* VERN.
1. *Spirifer paradoxus* SCHL. ?
- 1 2 *Spirifer subspeciosus* VERN.
1. *Cyrtina heteroclita* DEFR.
1. *Anoplotheca* sp.
1. *Rhynchonella (Wilsonia) Oehlerti* BAYLE.
- . 2 *Rhynchonella (Wilsonia) sub-Wilsoni* D'ORB.
- . 2 *Rhynchonella fallaciosa* BAYLE ?
- . 2 *Orthis fascicularis* D'ORB.
- 1 2 *Orthis Gervillei* DEFR.
- . 2 *Orthothes umbraclum* SCHL. ?
1. *Strophodonta explanata* SOW.
1. *Strophomena* sp.
1. *Leptagonia rhomboidalis* WAHL.
- 1 2 *Chonetes sarcinulata* SCHL.

- 1 2 *Chonetes plebeja* SCHNUR.  
 1 . *Pleurodictyum Constantinopolitanum* F. ROEM.  
 1 ? *Zaphrentis*? sp.  
 . 2 *Michellinia Tschihatschewi* J. HAIME.  
 . 2 *Amphipora*? sp.

Die mit 1 bezeichneten Arten stammen aus den schieferigen, die mit 2 bezeichneten aus kalkigen Gesteinen.

Prof. KAYSER kommt auf Grund vorstehender Liste zu dem Ergebniss, dass die Faunen von Kanlydscha und Pendik-Kartal als ungefähr gleichalterig zu bezeichnen seien. Von Balta-Liman liegt nur *Spirifer paradoxus* SCHL.?, von Kandili nur *Chonetes plebeja* SCHNUR und fraglich *Chonetes sarcinulata* SCHL. vor. Von den „24 specifisch mehr oder weniger sicher bestimmten Arten kommen 18, also drei Viertel der Gesamtzahl, auch in Westeuropa vor!“ „Betrachten wir,“ sagt KAYSER, „diese Arten etwas genauer, so ergibt sich, dass die grosse Mehrzahl, nämlich 15, dem Unterdevon angehören und z. Th. zu dessen bezeichnendsten Leitformen gehören. Es sind das von Brachiopoden: *Centronella Guerangeri*, *Spirifer sub-speciosus*, *Trigeri* und *paradoxus*, *Rhynchonella Oehlerti*, *sub-Wilsoni* und *fallaciosa*, *Orthis Gervillei* und *fascicularis*, *Strophodonta explanata*, *Chonetes sarcinulata* und *plebeja*; von anderen Thiergruppen: *Cryphaeus laciniatus*, *Cypricardinia crenistria* und *Pterinaea Paillettei*. Nur ganz wenige Arten, wie *Cyrtina heteroclita*, *Leptagonia rhomboidalis* und *Chonetes sarcinulata* gehen auch in höhere (bezw. tiefere) Schichten über. Die überwiegende Masse der genannten Arten läuft aber keineswegs gleichmässig durch das ganze Unterdevon hindurch, sondern ist in sehr bemerkenswerther Weise auf dessen oberen, etwa den rheinischen Coblenzschichten gleichstehenden Theil beschränkt. Wir werden deshalb kaum fehlgehen, wenn wir auch für unsere türkische Fauna ein dem jüngeren Unterdevon entsprechendes Alter annehmen.“ . . . „Man darf in der That aussprechen, dass am Bosphorus nur eine petrographische und faunistische Fortsetzung unseres westeuropäischen Unterdevon in der Facies des rheinischen Spiriferensandsteines vorliege.“

Die Grenze des Devon dürfte in der Gegend von Gebsé (Gebize) verlaufen, also etwas weniger weit im Osten, als K. v. FRITSCH auf seinem Kärtchen angenommen hat (Mitth. d. Ver. f. Erdk. zu Halle. 1882).

Die Trias-Formation ist ausser dem von mir ausführlich behandelten Muschelkalk-Horizont von Gebsé (Beiträge z. Palaeont. u. Geol. Österr.-Ungarns u. d. Orientes. 10. 1896. 153—191. Mit 5 Taf.; vergl. auch dies. Jahrb. 1896. I. 149 ff. u. 1896. II. 137 ff.) auch durch ältere Glieder vertreten. Fraglich bleibt, ob nicht etwa die am oben besprochenen Wasserscheiderücken gegen den Kemer-Tschai auftretenden „blutrothen, schieferigen Gesteine“, die mit Quarzconglomeraten und Breccien in Verbindung stehen, der untersten Trias zuzurechnen seien; sicher ist aber, dass bei Gebsé ähnliche Gesteine auftreten, welche von typischen Werfener Schiefergesteinen discordant überlagert werden. Freilich wird man bei diesen

rothen Conglomeraten und Schiefeln an gewisse Rothliegend-Gesteine erinnert.

Aus den erwähnten Hangend-Gesteinen (aus dem ersten Eisenbahneinschnitte nach der grossen Eisenbahnbrücke bei Gebse) liegen mir (nach Dr. AL. BITTNER's Bestimmung) vor:

*Avicula* sp. aus der Gruppe der *Avicula Venetiana* HAUER,  
*Gervilleia* cf. *incurvata* LEPS.,  
*Gervilleia exporrecta* LEPS.,

und zwar aus einem Gestein, welches äusserst ähnlich ist vielen sogenannten Rauchwacken in den oberen Partien des Werfener Schiefers. Aus einem etwas oolithischen Kalke, wie solche im Bereiche des typischen alpinen oberen Werfener Schiefers nach A. BITTNER's Mittheilung ebenso vorkommen, sammelte ich auf dem Wege von Gebse nach Eski-Hissar:

*Gervilleia* pl. sp.  
*Myophoria ovata* BR.  
*Pseudomonotis* ex aff. *angulosae* LEPS.  
*Naticella* cf. *costata* HAUER.

Diese Vorkommnisse mit jenen des *Protrachyceras anatolicum* TOULA vom Golfe von Ismid (dies. Jahrb. 1898. I. 26—34. Mit 1 Taf.) stellen eine ganze Reihe von Schichten dar, über welchen erst die Halobien-Schiefer mit *Halobia Neumayri* BITTNER und die obertriadischen sandigen Kalke mit *Spirigera Manzavini* BITTNER der Gegend von Balia Maden folgen.

Ein Vorkommen von grauschwarzen und weissaderigen, vielfach zerschrundeten, Karstcharaktere aufweisenden Kalken zwischen Tuzla und Kap Pavla (westlich von Gebse), gegen WSW. verflachend, ergab leider keine Fossilreste, so dass die Altersbestimmung, ob Trias oder Devon (?), offen bleiben muss.

Ein Vorkommen von Jura und der unteren Kreide ist mir auf meinen Excursionen in Kleinasien anstehend nicht bekannt geworden. Nur gewisse Bausteine, die ich in Balakli vorfand: hellfarbige graue, dichte Korallenkalke, liessen mich an oberen Jura oder untere Kreide denken. ähnliche Kalke traf ich auch als Findlinge auf der Steppe nördlich von Balakli auf dem Wege nach Karabigha.

Fossilienfuhrende Kreidemergel (Obersenon) von planerartigem Aussehen stehen zwischen Daridje und Eski-Hissar, also westlich von dem erwähnten Muschelkalkvorkommen an, in einem Gebiete, welches TSCHEHATSCHEW noch als Devon bezeichnet hat. Dr. HALIL EDHEM BEY hat in diesen Mergeln gesammelt und liegen mir nun folgende Arten vor:

*Ventriculites* cf. *radiatus* MANT.  
*Ananchytes ovatus* LESKE (8 Stücke).  
*Holaster* (?) sp. (vielleicht eine neue Art).  
*Inoceramus Crispi* MANT.  
*Inoceramus* cf. *Lamarchi* PARK.  
*Belemnites* sp. ind.  
*Ammonites* sp. ind.  
*Scaphites* (?) sp. ind.  
*Helicoceras* sp. (vielleicht neue Art).

Also durchweg Formen, welche für die obere Kreide bezeichnend sind und sich ganz ähnlich so im Ober-Pläner von Strehlen finden.

Sicheres Eocän traf ich nur auf dem Wege von Lapsaki nach Güredsche, und zwar beim Anstiege von der Mündung des Kará-Dere gegen Ost, wo über Sandsteinen mit festen Verwitterungskernen und grobkörnigen Quarzconglomeraten fast ungestört oder nur leicht geneigt typische Nummulitenkalke auftreten, während zu unterst mergelige Sandsteine mit ganz undeutlichen Pflanzenspuren lagern. Aus dem Kalke liegen Fossilien vor, welche ich als

*Conoclypeus conoideus* GLDF. (nur in Schalenbruchstücken),

*Nummulites exponens*,

*Nummulites Ramondi* DEFR. (= *N. globulus* LEYM.) und

*Pecten plebejus*,

*Ostrea* sp. (eine grosse Art)

deuten möchte.

In einem Findlinge (ein sehr fest gebundener, gelblichweisser Kalk) traf ich eine Unmasse meist unbestimbarer Foraminiferen, darunter recht häufig *Orbitoides* sp. ind., Crinoidenstielglieder (an *Bourquetocrinus* erinnernde Stücke) und Cidaritenstacheln.

Dieses Vorkommen liegt in einem Gebiete, welches auf TSCIHATSCHEW'S Karte von Kleinasien als „Kalke und Schiefer des unteren Palaeozoicum“ bezeichnet ist.

Eine Stunde weiter fand ich am Meere zwischen dem Kará-Dere und dem Bôz-Burún Sandsteine mit kugeligen Abwitterungskernen, und Nestern, Schnüren und Lagern von Conglomeraten, welche mit schieferigen Mergeln in oftmaligem Wechsel auftreten. In den letzteren gelang es mir, beim Zerschlagen sehr häufig auftretende Pflanzenreste aufzufinden, welche ihrem Erhaltungszustande nach viel zu wünschen übrig lassen. Herr FRITZ KERNER VON MARILAUN hatte die Güte, die Funde näher zu studiren, und constatirte mit voller Sicherheit das Vorkommen der langlebigen, aus dem Eocän bis ins Aquitan reichenden *Fortisia Lanzaeana* VIVIANI und der *Sterculia Labrusca* UNG., einer ebenso weit verbreiteten Art, neben Blattresten einer Fächerpalme und ovalen, lederigen, nicht näher bestimmbarern Blättern von *Quercus*- und Laurineen-Arten.

Diese Funde erlauben keine genauere Altersbestimmung: die betreffenden Mergel sind nicht älter als Mitteleocän und nicht jünger als Oligocän. Auffallend ist die Erscheinung, dass dieser Schichtencomplex in steiler Aufrichtung am Meere auftritt, während die erwähnten Nummulitenkalke landeinwärts horizontal oder ganz flach lagern und über Gesteinen, welche an die pflanzenführenden erinnern, auftreten. Wir haben es wohl mit einer meerwärts abgesunkenen, grossen Scholle zu thun, und dürfte, da die Nummulitenkalke mittel- oder obereocän sein dürften, anzunehmen sein, dass die pflanzenführenden Schichten höheren Alters seien.

Fragliche Eocän-Kalke mit Cidaritenstacheln habe ich in Balakli als Baumaterial angetroffen. Sie sollen vom „Tscham-Tepé“ herkommen, welche Localität ich leider nicht besuchen konnte.

Miocäne Meeresablagerungen fehlen in dem von mir kennen gelernten Gebiete.

Die ältesten Miocänbildungen, die ich antraf, sind die unter dem Horizonte mit *Maetra podolica* EICHW. auftretenden Süßwasserablagerungen am Hellespont.

Auf der Strecke Tschanak-Kalessi (Dardanellen) nach Hissarlyk (Ilion) findet man nahe dem Tschelat-Tschai unter sarmatischen Kalksteinbänken mit *Maetra podolica* eine Schichtfolge von Mergelthonen, Sanden und sandigen Mergeln mit Neritinen und kleinen Melanopsiden. Es fanden sich hier:

*Melanopsis* cf. *costata* NEUMAYR.

*Neritina* cf. *Scamandri* NEUMAYR.

*Cypris* sp.

*Planorbis* sp.

Bei Erenkiöi (Renkiöi), einer von CALVERT, SPRATT und R. HÖRNES besprochenen Localität, liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. In der Nähe der tiefen Schlucht „Megaloremma“ und auch gegen Hissarlik und am Nordhange des Burghügels von Ilion selbst treten *Maetra*-Bänke auf, über denselben Süßwasser-Ablagerungen. Die *Maetra*-Bänke stellen hier feste Kalke mit Quarzrollsteineinschlüssen dar, wodurch sie Conglomeratcharakter annehmen.

Ich sammelte in der Gegend von Erenkiöi, und zwar an der Basis: *Cardium* aff. *apertum* (*Cardium vicinum* und *secans* FUCHS sind ähnliche Formen).

*Unio* (*Dreissenomya*) cf. *Schröckingeri* FUCHS oder *Dreissenomya* cf. *intermedia* FUCHS,

darüber:

*Melanopsis trojana* R. HÖRN.

*Melanopsis acanthicoides* R. HÖRN.

*Melanopsis* cf. *granum* NEUM.

*Planorbis* sp. (ähnlich sind *Pl. Radmenesti* und *micromphalia* FUCHS).

*Neritina* sp. (in der Farbenzeichnung ähnlich *N. romana* S. STEFANESCU).

*Anadonta Hellespontica* P. FISCHER.

Cypridinen.

Am Yapuldak (Tschanak-Kalessi NO. gegen Lapsaki) traf ich gelbliche Sandsteine und oolithische Kalke. In letzteren fand ich Dreissensien (Congerien) und Neritinen, und zwar an die früher als *Dreissensia sub-Basteroti* TOURN. anschliessenden Formen, welche nach N. ANDRUSSOW nun als Übergangsformen zwischen *Congeria panticapaea* und *C. Tournoueri* zu bezeichnen wären.

Als Wegbaumaterial traf ich förmliche Congerien-Kalke mit *Congeria* cf. *sub-Basteroti* TOURN., die sich nach ANDRUSSOW den Formen *Congeria Neumayri* ANDR. und *C. panticapaea* ANDR. annähern.

Ich dachte dabei an Aequivalente der typischen Steppenkalke oder der Kalksteine von Kertsch, womit auch ANDRUSSOW übereinstimmt, indem er sagt, er könnte dabei „an obersarmatische oder mäotische Schichten denken“.

Auf dem Wege von Tschanak-Kalessi nach Lapsaki hatte ich Gelegenheit, das Auftreten der jüngsten, wahrscheinlich quarternären Mediterranablagerungen kennen zu lernen, welche schon durch OLIVIER (1809) bei Sestos und Abydos aufgefunden worden waren. (Er führte sechs Arten an.) Auch SPRATT erwähnt (Quart. Journ. 1858. 215) das Vorkommen mariner Fossilien über den Süßwasserablagerungen. Zuletzt hat M. NEUMAYR (Denkschr. Wiener Akad. 40. 366) eine Fossilienliste nach den Aufsammlungen des englischen Consuls FRANK CALVERT veröffentlicht. Ich sammelte auf meinem Wege die nachfolgenden Formen, deren Bestimmung von Herrn Dr. RUD. STURANY gütigst vorgenommen worden ist.

In festen Conglomeratbänken liessen sich mehr oder weniger sicher erkennen:

*Fragalia fragilis* DESH.

\* *Pecten glaber* L.

*Cardita aculeata* PH.

\* *Cythera chione* L.

Die mit \* bezeichneten Arten finden sich auch in NEUMAYR's Verzeichniss, während mit X bezeichnete aus den marinen Sanden und Conglomeraten von Korinth (PHILIPPSON: Zeitschr. Ges. f. Erdk. 1895. 45—49), die mit + bezeichneten aus den jüngsten Meeresablagerungen auf Cypem übereinstimmen.

Über Lithothamnienbänken fand ich:

*Ostrea edulis* L. (grosse Exemplare).

\* X + *Ostrea lamellosa* BR. (s. h.).

*Anomia ephippium* L.

\* X + *Pecten varius* L.

*Mytilus crispus* CANTR. (sehr kleine Art).

*Mytilus edulis* LIN. (h.).

\* X *Pectunculus pilosus* L.

\* X + *Cardium edule* L. (s. h.).

*Cardium* aff. *roseum* LAM.

\* X + *Venus verrucosus* L. (s. h.)

X *Tapes decussata* L.

X + *Lucina (Loripes) lactea* L.

\* X *Nassa reticulata* L.

\* X + *Columbella rustica* LAM.

\* X + *Murex trunculus* L.

\* X + *Conus mediterraneus* HWASS.

\* X + *Cerithium vulgatum* BRUG. (s. h.).

\* *Cerithium scabrum* OLIVI.

*Cerithium lacteum* PHIL.

+ *Cerithium* cf. *renovatum* MONTR. (= *C. pulchellum* PHIL.).

X + *Rissoa (Alvania) Montagué* PAYR.

\* *Gibbula (Trochus) Biasoletti* PHIL. = *albida* GM.

*Gibbula (Trochus) cf. Adamsoni* PAYR. juv.

*Gibbula (Trochus)* cf. *magus* L. juv.

*Trochita sinensis* L.

*Balanus*, 2 Arten.

*Serpula*, 2 Arten.

Zu den im Vorstehenden verzeichneten Arten würden aus dem NEUMAYR'schen Verzeichniss noch folgende 18 Formen kommen, wonach die Gesammtfauna dieser Ablagerungen, soweit man sie bis nun kennt, aus 49 Formen besteht:

*Lucina leucoma* TURT., *Diplodonta rotundata* MTG., *Arca Noae* L., *Tapes* cf. *Dianae* REQ., *Tapes aurea* MTG., *Artemis exoleta* GRAY, *Maetra triangula* REN., *Mesodesma donacilla* LAM., *Donax venusta* POLI, *Eastonia rugosa* ADAMS., *Tellina fragilis* L. und *planata* L., *Solen vagina* L., *Patella* ind., *Trochus* cf. *striatus* L., *Scalaria communis* L., *Natica* ind. und *Cyclope neritea* L.

Unter den in meinem Verzeichnisse angeführten Arten finden sich mehrere, welche nach den von OSTROUMOW gemachten Angaben (CARUS, Zool. Anz. 16. 1893. 225 ff., 17. 1894. 9 u. 172) aus dem Schwarzen Meere nicht bekannt geworden sind, was dafür sprechen würde, dass die betreffende Seespiegelhebung in der jüngsten Vergangenheit der Dardanellen in ihren Wirkungen das Becken des Pontus nicht erreicht habe. Es sind dies die Arten:

*Ostrea edulis* L., *Pecten*\* *varius* LM., *Pectunculus pilosus* L., *Venus verrucosa* L., *Tapes decussata* L., *Lucina lactea* L., *Columbella*\* *rustica* LAM., *Murex*\* *trunculus* L., *Conus*\* *mediterraneus* HWASS, *Cerithium lacteum* PHIL., *Rissoa Montagué* PAYR., *Gibbula Biasoletti* PHIL., *Trochita sinensis*.

Die mit \* versehenen Arten werden übrigens z. Th. wohl nur als Seltenheiten oder in Varietäten in dem Verzeichnisse E. v. MARTENS' (Über vorderasiatische Conchylien. Halle 1874) meist nach älteren Angaben als an der Südküste der Krim vorkommend angeführt.

In einem kurzen Anhang habe ich eine Zusammenfassung der über die Entstehung des Bosphorus und Hellespont vorliegenden Erörterungen gegeben. Die Herstellung des heutigen Zustandes dürfte nach Allem in der That sehr jungen Datums sein. Zur Zeit der Ablagerung der sarmatischen Bildungen und während der vorhergehenden und vielleicht auch nachfolgenden Süßwasserablagerungen (Congerien- und Dreissensien-Schichten) reichten Becken von gleichem Charakter bis ins heutige Ägäische Meer. Freilich war die Meeresstrasse, welche nach ANDRUSSOW's Darstellung den Pontus mit einer sarmatischen Propontis verband, ein gutes Stück vom heutigen Bosphorus nach Westen entfernt, der wieder nach ANDRUSSOW's Anschauung während der nachsarmatischen oder mäotischen Zeit bereits gebildet worden wäre. Jene jüngste Meeresbildung aber dürfte sich, wie gesagt, mit ihrer Wirkung nicht über das Marmara-Meer hinüber erstreckt haben.

Über die Ergebnisse der von A. ROSIWAŁ ausgeführten Gesteinsuntersuchungen will ich demnächst berichten.

## Ueber feste Lösungen.

Von A. Fock.

Berlin, November 1898.

In einer längeren Abhandlung<sup>1</sup> hat Herr G. BODLÄNDER ein zusammenfassendes Referat über feste Lösungen gegeben und bei der Gelegenheit auch die vorliegenden experimentellen Versuche auf diesem Gebiete eingehend kritisirt. Das Resultat, zu dem er gelangt, lautet dahin:

„Die Theorie der festen Lösungen hat bisher eine Bestätigung nur bei gewissen anomalen Mischungen gefunden, die mehr durch Adsorption als durch moleculare Durchdringung entstanden zu sein scheinen. Die Beobachtungen, die bisher über Schmelzpunkt und Löslichkeit von isomorphen Mischungen ausgeführt worden sind, deuten darauf, dass auf diese die Gas- und Lösungsgesetze nicht anwendbar sind. Die Constitution der isomorphen Mischungen wird erst aufgeklärt werden, wenn ein reicheres zweckmässig gewähltes Beobachtungsmaterial vorliegen wird. In keinem Falle haben die bisher vorliegenden Beobachtungen an isomorphen Mischungen die Moleculargrösse fester Stoffe im gemischten oder im reinen Zustande einwandfrei zu bestimmen gestattet.“

Es ist der Zweck der nachfolgenden Zeilen, zu zeigen, dass diese Schlüsse irrig sind und sich in einfacher Weise auf Missverständnisse zurückführen lassen.

Was zunächst die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen anbetrifft, so folgert Herr BODLÄNDER zwar theoretisch ganz richtig: „Wenn für isomorphe Mischungen die Lösungsgesetze Geltung haben, so kann kein homogenes Schmelzen von Mischkrystallen stattfinden.“ Aber die in dieser Hinsicht vorliegenden experimentellen Versuche beurtheilt er durchaus falsch. So heisst es bei ihm p. 93: „F. W. KÜSTER hat gezeigt, dass zahlreiche Mischkrystalle echt isomorpher Substanzen nahezu homogen schmelzen, so dass der Schmelzpunkt vom Beginn bis zum Schluss des Schmelzprocesses sich nur wenig ändert und die Zusammensetzung der flüssigen Phase wenig von der Zusammensetzung des erstarrten Theils abweicht.“ An einer anderen Stelle (p. 94) drückt er sich zwar etwas reservirter aus, indem er sagt: „In der That hat KÜSTER beobachtet, dass die Schmelzen meist nicht ganz homogen erstarren, sondern dass in den ersten Schmelzen die Substanz mit höherem Schmelzpunkt vorherrscht. Die mit Hilfe des Thermometers oder durch Analyse constatirte Verschiedenheit in der Zusammensetzung des erstarrten und des flüssig gebliebenen Theils der Schmelze ist aber in allen Fällen so gering, dass sie nur ausreicht, die Abweichungen der Schmelzpunktcurve von der geraden Verbindungslinie der Schmelzpunkte der beiden Componenten zu deuten.“ Immerhin aber scheint hiernach BODLÄNDER anzunehmen, dass einzelne isomorphe Mischungen völlig homogen schmelzen und andere so angenähert homogen, dass hiernach die Geltung der Löslichkeitsgesetze und somit die Annahme der Theorie der festen Lösung zur Unmöglichkeit wird.

<sup>1</sup> Dies. Jahrb. Beil.-Bd. 12. 52—114. 1898.

Für den unbefangenen Beurtheiler dürften dagegen die KÜSTER'schen Versuche die Theorie der festen Lösungen stützen. KÜSTER sagt selbst<sup>1</sup>: „Kleine zahlreiche, frei in der Flüssigkeit schwebende Kryställchen sind die Vorbedingung für das vollständige Gelingen eines Versuchs (Schmelzpunktsbestimmung isomorpher Mischung), denn nur bei einer sehr grossen Anzahl von Krystallisationscentren schreitet die Erwärmung so rasch vorwärts, dass die gebildete Wärmemenge einmal die unvermeidliche Wärmeabgabe nach aussen compensiren und dann noch die ganze Substanz nebst Gefäss und Thermometer auf den Schmelzpunkt erwärmen kann. Die einzelnen Maxima schwanken deshalb oft um Decigrade — ja ausnahmsweise auch wohl um ganze Grade.“

Daraus — denke ich — sollte man zunächst schliessen, dass die angenäherte Homogenität des Schmelzens nur eine scheinbare war und bedingt wurde einerseits durch die geforderte grosse Anzahl der Krystallkerne, andererseits durch die Schnelligkeit des Verlaufs. Wo feste Lösungen in Betracht kommen, kann sich das Gleichgewicht immer erst nach Verlauf längerer Zeit herausbilden, und dementsprechend wird es erforderlich, um die Homogenität des Schmelzens bei isomorphen Mischungen darzutun, den Process möglichst langsam verlaufen zu lassen — oder noch besser, man müsste grössere Mengen der erstarrten isomorphen Mischungen durch Pressung allmählich zum Schmelzen bringen und den zuerst abfliessenden Theil mit dem letzten Rückstand hinsichtlich der Zusammensetzung vergleichen. Erst wenn in dieser Weise unzweifelhaft festgestellt wäre, dass durch sogenannte fractionirte Krystallisation oder Schmelzung keinerlei Trennung der Componenten möglich ist — erst dann könnte von einem homogenen Schmelzen die Rede sein. Aus KÜSTER's Beobachtungen über den Schmelzprocess Gründe gegen die Theorie der festen Lösungen herlocken zu wollen, kann demnach wohl nur Verwunderung hervorrufen.

Ebenso seltsam sind BODLÄNDER's scheinbare Bemühungen, die von KÜSTER constatirten Schmelzpunktcurven der isomorphen Mischungen mit den Lösungsgesetzen in Einklang zu bringen. Um zu erklären, dass der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Componente durch Zusatz der höher schmelzenden nicht erniedrigt wird, sondern der Schmelzpunkt sich angenähert nach der Mischungsregel berechnet, wird ganz richtig bemerkt (p. 94): „Der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Componente könnte steigen, weil der in ihr gelöste Stoff in der festen Phase löslicher ist als in der flüssigen.“

Diese Erklärung ist für alle vorliegenden Fälle völlig ausreichend und zwar um so mehr, als KÜSTER selbst hervorhebt, dass in den ersten Erstarrungsproducten die Componente mit dem höheren Schmelzpunkt regelmässig vorherrscht, und dass dies ganz allgemein zu erwarten steht, darüber sollte wohl kein Zweifel möglich sein.

Für BODLÄNDER ist dagegen (p. 95) „durchaus unwahrscheinlich, dass in den zahlreichen, von KÜSTER untersuchten Mischungsreihen immer die

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 580. 1891.

höher schmelzende Substanz sich in der niedriger schmelzenden festen Substanz leichter lösen sollte als in der flüssigen, während für die Lösungen der niedriger schmelzenden Substanz in der höher schmelzenden das Umgekehrte gelten sollte“. Ein bestimmtes Beispiel dieser Art vermag er aber nicht anzuführen und ebensowenig einen plausiblen Grund für diese sonderbare Annahme, es sei denn, dass man ihn in dem vorangehenden Satz suchen sollte (p. 94): „Es ist an und für sich denkbar, dass zwei vollkommen isomorphe Substanzen sich in festem Zustande besser mischen als im flüssigen.“ Denkbar mag das „an und für sich“ sein, aber die Welt der Denkmöglichkeiten ist bekanntlich viel grösser als die reale Wirklichkeit, und soweit die Erfahrung reicht, ist die Mischbarkeit der Körper ohne Ausnahme vollkommen im gasförmigen Zustande, wesentlich geringer im flüssigen und noch weit geringer im festen Zustande. Überdies lässt sich mit Denkmöglichkeiten bekanntlich auch nicht das Geringste beweisen. Wenn also BODLÄNDER an der Hand einer solchen Argumentation zu dem Schluss gelangt, dass für die isomorphen Mischungen die Lösungsgesetze nicht gelten und dass die Schmelzpunkte derselben sich aus der Theorie der festen Lösungen nicht erklären lassen, so liegt der Fehler in den Prämissen. Erst müssen isomorphe Mischungen bekannt sein, die wirklich homogen schmelzen und bei denen die höher schmelzende Komponente in der festen Phase relativ, d. h. gegenüber der flüssigen Phase vorherrscht. Die bisherigen Versuche dieser Art stehen mit der Theorie der festen Lösung im besten Einklange und stützen sie.

Was sodann die Löslichkeiten isomorpher Mischungen anbetrifft, so steht es für BODLÄNDER natürlich nach den Erörterungen über deren Schmelzpunkte von vornherein (p. 101) „nicht zu erwarten, dass aus den Löslichkeiten sichere Schlüsse auf einen osmotischen Druck in den isomorphen Mischungen und auf das Moleculargewicht der festen Stoffe gezogen werden können“. Indessen tritt er doch in eine nähere Prüfung der Sachlage ein, und dabei passirt ihm dann ein Versehen. Er sagt (p. 103): „Wenn isomorphe Mischungen als Lösungen aufgefasst werden dürfen, müsste man gleiche osmotische Drucke oder Moleculargewichte des gelösten Stoffes erhalten, wenn man von dem Vertheilungsverhältniss des als gelöst anzusehenden Bestandtheiles oder von der Löslichkeitsverminderung des festen Lösungsmittels ausgeht.“ Das ist aber nur bedingt richtig. Es wird hier nicht bedacht, dass das Gesetz bezw. die benutzte Formel für die Erniedrigung des Dampfdrucks eines Lösungsmittels nur gilt, solange der gelöste Körper nicht flüchtig ist, d. i. an der Verdampfung keinen Antheil nimmt. Wenn man also — wie BODLÄNDER es thut — die Dampfdruckformel auf die Löslichkeitserniedrigung fester Lösungsmittel ausdehnt, so gilt hier analogerweise die Einschränkung, dass in dem flüssigen Lösungsmittel der in der festen Phase gelöste Körper nicht löslich sein darf, sondern einzig und allein der als festes Lösungsmittel geltende Körper. Eine solche Einschränkung findet sich unter den bisherigen Untersuchungen allein verwirklicht bei dem von KÜSTER untersuchten Körperpaar, Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol, in dem das in festem  $\beta$ -Naphthol gelöste Naphthalin in Wasser völlig unlöslich

ist. Indessen in diesem durchaus passenden Falle werden von BODLÄNDER keine Berechnungen<sup>1</sup> angestellt, dagegen werden sie durchgeführt bei den Chloraten des Kaliums und Thalliums, den Chloriden des Ammoniums und Kaliums, sowie dem Dichlorbenzol und Dibrombenzol bezw. dem Trichlorbenzol und Tribrombenzol. Natürlich stimmt das an der Hand der Dampfdruckformel berechnete Moleculargewicht nirgends mit dem wirklichen überein und daraus soll denn die Unzulässigkeit der Theorie der festen Lösungen folgen, während bei richtiger Schlussweise gerade die gefundenen Abweichungen zu erwarten stehen und eine Übereinstimmung eher gegen als für die Theorie gesprochen hätte.

Im Übrigen laufen die Bedenken BODLÄNDER's im Wesentlichen immer wieder darauf hinaus, dass bei den angestellten Versuchen überall zu starke Concentrationen in Betracht kommen, und soweit sie dieser Art sind, richten sie sich eigentlich nicht gegen die Theorie der festen Lösungen selbst, sondern nur gegen die auf derselben basirten Moleculargewichtsbestimmungen. Aber auch hier schießt BODLÄNDER wieder an dem Ziel vorbei; er scheint nicht zu beachten, dass die kritisirten Moleculargewichtsbestimmungen dieselbe Basis haben wie das Gesetz der chemischen Massenwirkung, das sich im Wesentlichen als identisch erweist mit dem sogenannten Vertheilungssatz. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung gilt aber ebensowohl für starke als für schwache Concentrationen, und dementsprechend werden auch die bezüglichlichen Bedenken BODLÄNDER's hinfällig.

Bei den isomorphen Mischungen, welche Elektrolyten darstellen, existiren in dieser Hinsicht freilich noch einige Schwierigkeiten, aber die BODLÄNDER'sche Kritik meiner diesbezüglichlichen Ausführungen zeigt doch eine starke Verkennung der Sachlage.

In einer ersten<sup>2</sup> Abhandlung hatte ich constatirt, dass der Quotient  $\frac{c_1(1-\gamma)}{x_1} + \frac{c_1\gamma}{\sqrt{x_1}} = \frac{c[1+\gamma(\sqrt{x_1}-1)]}{x_1} = \text{constant}$  ist, aber gleichzeitig bemerkt, dass eine solche Gesetzmässigkeit unverträglich ist mit dem Vertheilungssatz und dem NERNST'schen Löslichkeitsgesetz.

In einer zweiten<sup>3</sup> kurzen Notiz zeigte ich dann, dass der Widerspruch mit dem Vertheilungssatz schwindet, wenn man die Dissociation  $\gamma$  als variabel betrachtet.

Demgegenüber hebt BODLÄNDER nun zunächst ganz richtig hervor, dass man dem vermeintlichen theoretischen Dilemma entgeht, wenn man die Constanz der Formel  $\frac{c_1(c_1+c_2)\gamma^2}{x_1}$  fordert. Wenn es aber weiter heisst (p. 112): „Der Fehler, dass das nicht  $\frac{c^2\gamma^2}{x_1}$ , sondern  $\frac{c_1(c_1+c_2)\gamma^2}{x_1}$  constant ist, ist von Fock auch in der zweiten Abhandlung nicht erkannt

<sup>1</sup> Diese Berechnungen würden schliesslich auch zu keinem Resultat führen, da die feste Lösung nicht als homogen gelten kann. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 28. 404. 1897.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Kryst. 25. 337. 1897.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 25. 74. 1898.

worden und es sind deshalb alle auf die fehlerhafte Formel begründeten Schlüsse zu verwerfen“, so ist das einfach nicht richtig. Dass die Forderung

$\frac{c_1(c_1 + c_2)\gamma^2}{x_1} = \text{constant}$  nicht zutrifft und zwar ebensowenig wie die

unter allen Umständen gleichberechtigte  $\frac{c_1(1-\gamma)}{x_1} = \text{constant}$ , hatte ich

schon bei der Publication meiner ersten Arbeit durch Rechnungen längst erkannt, und dementsprechend war mit jener Formel durchaus nichts anzufangen. Ein Streit über die grössere theoretische Berechtigung der einen oder anderen Formel scheint mir aber nicht opportun zu sein; in letzter Instanz würde es sich ja hier um verschiedenartige Vorstellungen über das Wesen der elektrolytischen Dissociation handeln und in dieser Hinsicht ist eine sichere Entscheidung an der Hand des vorliegenden Materials zur Zeit eben noch nicht möglich. Übrigens kommt jene Frage für die Festlegung des Moleculargewichts schliesslich nur ganz nebensächlich in Betracht und das erhaltene Resultat bleibt auch so völlig eindeutig. Um dies einzusehen, braucht man nur die folgenden Überlegungen anzustellen: Nach den von mir gegebenen unmittelbaren Messungsdaten, in denen  $c$  die Concentration in der flüssigen,  $x$  dagegen die Concentration in der festen Phase bezeichnet, findet sich bei den untersuchten Körpern allgemein,

dass mit steigender Concentration der Quotient  $\frac{c}{x}$  wächst, der Quotient

$\frac{c}{\sqrt{x}}$  dagegen abnimmt. Daraus folgt unmittelbar — abgesehen von jeg-

licher Dissociation oder Association —: Die Molecüle sind in der festen Phase grösser als in der flüssigen, aber kleiner als doppelt so gross.

Nach den Principien der Krystallographie und der Theorie der Krystalstructure kann aber ein Krystall unmöglich gleichzeitig aus einfachen und Doppelmolecülen bestehen; die Krystallelemente müssen einheitlicher Natur sein. Dementsprechend kann es sich von vornherein überhaupt nur darum handeln, ob einfache oder Doppelmolecüle vorliegen.

Um Doppelmolecüle in den untersuchten Krystallen annehmen zu können, müsste in der flüssigen Lösung neben den normalen Molecülen ein hoher Procentsatz von Doppelmolecülen vorausgesetzt werden. Um einfache normale Molecüle in den Krystallen anzunehmen, muss vorausgesetzt werden, dass in der flüssigen Phase ein starker Zerfall in den Ionen stattfindet. Für die erste Voraussetzung liegt keinerlei Veranlassung vor, zu der zweiten aber führen bekanntlich mehrfache zwingende Gründe, auch ist sie allgemein in Geltung. Dementsprechend können wirkliche Bedenken gegen die Annahme normaler Krystallmolecüle nicht aufkommen. Wer hier noch an der Eindeutigkeit des Resultats zweifelt, übersieht die in Betracht kommenden Verhältnisse nicht genügend. Wie auch immer die strittigen Punkte hinsichtlich der elektrolytischen Dissociation gelöst werden mögen, die anzunehmende Moleculargrösse der Krystalle bleibt davon unberührt.

**Faseriger Zinkvitriol von der Grube Schmalgraf  
bei Altenberg (Aachen).**

Von **Louis Gräff.**

Mit 1 Abbildung.

Aachen, November 1898.

In der Blei- und Zinkerzgrube Schmalgraf bei Altenberg (Aachen) finden sich in älteren Grubenbauen durch Zersetzung von Zinkblende,



namentlich von Schalenblende, entstandene Neubildungen von Zinkvitriol, welche sich von den bisher beobachteten in ihrer äusseren Form wesentlich unterscheiden. Auf dieser Grube ist der Zinkvitriol nicht in Krusten oder Stalaktiten, sondern in feinfaserigen, seidenglänzenden, weissen Büscheln aus dem zersetzten Nebengestein herausgewittert. Die beigegebene, an Ort und Stelle aufgenommene photographische Aufnahme veranschaulicht das Vorkommen in etwa  $\frac{1}{4}$  der natürlichen Grösse.

Die chemische Analyse des Zinkvitriols ergab:

ZnO . . . . .	27,398
FeO . . . . .	0,251
SO <sub>3</sub> . . . . .	27,978
H <sub>2</sub> O . . . . .	44,316
	99,943

Wir haben also Zinksulfat mit wenig Eisensulfat in isomorpher Mischung und 7 Molekel Wasser.

Leicht dunkel gefärbte Zonen lassen an den Büscheln erkennen, dass zeitweilig sich etwas mehr Eisensulfat an den Neubildungen beteiligt.

Entsprechend der Zusammensetzung des Bittersalzes muss man auch hier ein Molekel Wasser, welches erst in hoher Temperatur entweicht, als Constitutionswasser betrachten. Die mineralogische Formel ist dann dieselbe wie bei dem in Krusten und Stalaktiten bekannten Goslarit:  $(\text{ZnOH})\text{HSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: [1899](#)

Autor(en)/Author(s):

Artikel/Article: [Diverse Berichte 63-77](#)