Briefliche Mittheilungen an die Redaction.

Ueber die rothe Farbe von Schichtgesteinen.

Von **Friedrich Katzer.**

Sarajewo, 24. März 1899.

In seiner äusserst anregenden Abhandlung „Über die eisenhaltigen Farbstoffe sedimentärer Erdboden und den wahrscheinlichen Ursprung der rothen Felsen“ (dies. Jahrb. 1899. I. p. 47 ff.) betont Herr W. Spring im Abschnitt über frühere auf diese Frage bezügliche Mittheilungen, dass, wiewohl die Erkenntniss der Rothfärbung von Gesteinen durch Eisenoxyd allgemein sei, doch keiner der bisherigen Erklärungsversuche auf die Deshydratisirung der wasserhältigen Eisenverbindungen eingehe, bezw. dass „die Geologie die Frage der Entwässerung des Eisenoxydhydrates durch ein anderes Mittel als die Calcination bis heute noch nicht gelöst zu haben scheine“.

Dem gegenüber möchte ich mir den Hinweis erlauben, dass ich eine natürliche Erklärung der Rothfärbung limnischer und litoraler Schichtgesteine auf Grund meiner Wahrnehmungen im tropischen Brasilien abgeleitet und auszüglich veröffentlicht habe (Petermann's Geograph. Mitth. Mai 1897; Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1898. No. 4). Bei dem geologischen Interesse, welches die Sache beanspruchen darf, mag gestattet sein, an dieser Stelle neuerdings darauf kurz einzugehen.

Das tropische Brasilien wird zum grossen Theil bedeckt von einer aus mehr oder minder intensiv rothen Thonen und Sandsteinen bestehenden Schichtenreihe, und insbesondere für die höheren Küstenebenen der atlantischen Litoralzone von Pernambuco nordwärts sind diese rothen Gebilde äusserst charakteristisch. Am auffallendsten machen sie sich wohl im unteren Amazonas-Gebiete bemerkbar. Auch weiter nördlich in Guyana sind sie vorhanden, sowie im Mündungsbereiche des Orinocco in Venezuela, von wo ich aus der Umgebung von Bolivar Gesteine untersuchen konnte, die sich von manchen Abarten aus Pará nicht unterscheiden. Die meisten dieser so weit verbreiteten Ablagerungen werden dem Tertiär zugezählt, was ich nicht für richtig halte. Der allergrösste Theil gehört nach seinem Schichtenverbande und nach seiner Entstehung zweifellos einer jugendlichen Bildungsperiode an und ist alluvial bis höchstens diluvial.

Im unteren Amazonas-Gebiete (Staate Pará), wo ich diese Gesteine näher studiren konnte, ist darunter weitaus vorherrschend ein eigenthümlicher, bald fein-, bald grobkörniger Eisensandstein, welcher auf einem riesigen Gebiet von vielen Tausenden von Quadratkilometern der einzige natürliche, an Ort und Stelle gewinnbare Gebrauchsstein ist und als Bau-, Pflaster-, Schottermaterial u. s. w. verwendet wird. Dieser von mir so benannte Parástein wird in den natürlichen und künstlichen Aufschlüssen selten in zusammenhängenden, gewöhnlich nur undeutlich gebankten Lagern angetroffen, sondern meistens bildet er grosse und kleine, zuweilen auch gigantische Blöcke, welche durch eine locker-sandige, oder sandig-thonige Zwischenmasse von einander getrennt werden. Diese Erscheinungsform tritt auf den Terrainerhebungen, wo die Erosion die Blöcke theilweise entblösst, wie z. B. auf der Serra do Escama bei Obidos, deutlicher hervor als in der Ebene und war eine Hauptveranlassung zur bekannten Agassiz'schen Hypothese einer ehemaligen Vergletscherung des Amazonas-Gebietes.

Vielfach herrscht das sandig-thonige Material derart vor, dass die Sandsteinblöcke nur vereinzelt darin eingebettet erscheinen. Ihre Oberfläche pflegt dann löcherig, grob cavernös zu sein, und oft sind die Blöcke auch von gewundenen Röhren durchzogen, was zusammen mit ihrer knolligen Gestalt auf Abscheuerung, Aushöhlung und Durchlöcherung durch anprallendes Wasser verweist. Die Aushöhlungs- und Auswaschungsvorgänge lassen sich überall im Amazonas-Gebiete am anstehenden Fels beobachten, wo sich beim Fallen des Hochwasserstandes der Flüsse Cascaden und Wirbel bilden, oder wo ein starker Wellenschlag das Gestade trifft. Die im thonigen Sand eingebetteten Blöcke sind zweifellos Überreste, oder gewissermaassen erhalten gebliebene Kerne des durch bewegtes Wasser zerrütteten Parásteins.

Dieser Sandstein besitzt ein tief kirschrothes oder violettrothes, seltener zinnoberrothes hämatitisches Bindemittel, welches gewöhnlich feinkörnig krystallinisch, seltener schuppig, am seltensten erdig ist, immer einen ansehnlichen Antheil der Gesammtmasse des Gesteines bildet und oft derart vorherrscht, dass die wenig abgerollten Quarzkörner darin wie Einsprenglinge in einer Grundmasse eingeschlossen liegen und das Gestein ein Aussehen gewinnt sehr ähnlich einem an ausgeschiedenen Krystallen reichen rothen Porphyr. Die in der Nähe der Tagesoberfläche im Zerrüttungsdetritus liegenden Blöcke sind fast immer mit einer sandig-ockerigen Kruste umhüllt, gelber sandiger Ocker füllt oft auch die Cavernen in ihnen aus und ihre gesammte Färbung verliert an Intensität, verblasst und wird braun und gelb, offenbar durch Limonitisirung des hämatitischen Bindemittels. Es ist dies ein überzeugender Beleg, dass durch Einwirkung der gewöhnlichen subäolischen Verwitterungseinflüsse das rothe Eisenoxyd in gelbes Eisenhydroxyd umgewandelt wird.

Das Umgekehrte findet statt, wo Gesteine, die unter Wasserbedeckung mit Eisenhydroxyd durchsetzt wurden, trocken gelegt und der intensiven Licht- und Wärmeeinwirkung

der directen Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden. Dies geschieht in der Übergangsperiode von der Regen- zur Trockenzeit überall entlang den Flüssen und auf allen Inundationscampos[1] der ausgedehnten Amazonas-Niederungen. Aus dem eisenbicarbonathaltigen Wasser scheiden sich während der Inundation unter Zuthun der Humusstoffe humussaure Eisenverbindungen und Raseneisenstein ab, welche sich entweder zugleich mit lehmigem Schlamm absetzen und Morasterz bilden, oder den Sand verkitten und Eisensandstein erzeugen, oder auch andere Gesteine, über welche sich die Wasserfläche ausbreitet, überkrusten. Daher sind alle diese Niederungen von Eisensteinbildungen, leider meistens minderwerthigen Sumpferzen, bedeckt[2]. Bei sinkendem Wasserstande werden diese Eisengesteine blossgelegt und der ungehemmten Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Binnen Kurzem ist die Oberfläche roth gefärbt und die Hämatitisirung dringt mit der fortschreitenden Austrocknung in die Tiefe.

Ich habe diesen Vorgang bei Obidos, wo ich im Juni 1896 zu Beginn der Trockenzeit excursirte, unmittelbar beobachtet. Auf der Nordabdachung des Plateaus, auf welchem die Festung und der grössere Theil der Stadt steht, hatten sich von der Winterinundation zwischen dem Lago de Pauxis und dem Lago do Jauará-tepauá[3] einige Lachen erhalten, deren sandiger Boden nach der binnen wenigen Tagen erfolgten Austrocknung durch limonitischen Schlamm verfestigt war. Durch zeitweilige Regen wurde er immer wieder angefeuchtet, um rasch wieder auszutrocknen, wobei vorerst einzelne rothe Flecken und Striemen entstanden. Ich unternahm dann eine Expedition in das Waldgebiet der Serra do Curumú und konnte die betreffenden Stellen bei Obidos erst wieder nach drei Wochen besichtigen. Ich war überrascht, sie nun ganz roth zu finden: das limonitische Verfestigungsmittel des Oberflächensandes war hämatitisirt worden und ich konnte vom unterlagernden, nur schwach vercementirten Sande 1—3 cm starke Platten des so entstandenen ziemlich festen hämatitischen Sandsteines ablösen, der im Aussehen mit gewissen thonigen Abarten des Parásteines völlig übereinstimmte.

Die solcherweise binnen eines Monats stattgefundene Deshydratisation des Eisenhydroxydes beruht zwar auf demselben Process, kann aber doch nicht als Calcination aufgefasst werden, weil die Bodentemperatur bei Obidos auch in der Sonne nach meinen Messungen 42° C. nie übersteigt. Ich finde keine andere Erklärung, als dass die Entstehung des rothen Eisenoxydes durch das Zusammenwirken der Luftfeuchtigkeit, der Wärme und des intensiven Lichtes der directen Sonnenbestrahlung erzielt wird.

An den betreffenden Stellen bei Obidos bleiben die hämatitischen

---

[1] Auf den Begriff und die Eintheilung der Campos im Amazonas-Gebiete bin ich in meiner Abhandlung: „Eine Forschungsreise nach der Insel Marajó“ (Globus. **73**. No. 5 ff.), näher eingegangen.

[2] Katzer, Auf der Lagerstättensuche im unteren Amazonas-Gebiete. (Sep.-Abdr. aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1898. p. 13 u. 24.)

[3] Katzer, Die Stromenge des Amazonas bei Obidos. (Globus. **74**. No. 3.)

Krusten nur in geschützten Lagen bestehen, sonst aber werden sie im Laufe der Trockenmonate erodirt und deflatirt. Da jedoch das rothe Eisenoxyd sehr beständig ist, wird es auch bei Umlagerungen auf secundärer Absatzstätte zunächst eine rothe Färbung des Sedimentes bedingen. Wird dieses nach der nächsten Inundation in der besagten Weise neuerdings hämatitisirt, dann muss die Färbung eine intensivere und der Charakter des Gesteines immer mehr derjenige eines Eisensandsteines werden. Es ist klar, dass solcherart überall dort, wo die Inundation einen Detritusabsatz und die Durchdringung desselben mit Eisenhydroxyd bewirkt, allmählich mächtige Ablagerungen von Eisensandstein entstehen können.

Ferner ist leicht begreiflich, dass in derselben Weise die Uferlehnen der Flüsse, an welchen der Unterschied zwischen Hoch- und Niederwasser mehrere Meter beträgt, Jahr für Jahr in dieser ganzen Höhe von Eisenhydroxyd durchsetzt und dann hämatitisirt werden können. Dass sich hierbei den Wasserständen entsprechende horizontale Bänder von mehr oder minder intensiver Rothfärbung bilden können, bedarf keiner näheren Erläuterung.

In allen diesen Fällen handelt es sich allerdings nur um die freilich für das Auge auffälligste Rothfärbung der Oberflächengesteine, die überschwemmt und wieder trocken gelegt werden. Aber auch in den Ablagerungen, die immer vom Wasser bedeckt bleiben, kann eine Deshydratisation des Eisenhydroxydes und somit eine Rothfärbung stattfinden, wie ich glaube, in der von Wittstein beobachteten Weise, dass Eisenoxydhydrat, sobald es mit anderen Körpern keine Verbindung eingeht, auch unter Wasserbedeckung sein Constitutionswasser allmählich verlieren und in krystallinisches Eisenoxyd übergehen kann (Vierteljahrsschr. f. Pharmacie. I. p. 275). Ich bin aber vollständig überzeugt, dass nach Analogie des oben auseinandergesetzten subäolischen Vorganges auch dieser subaquatische Process in den Tropen durch die gleichmässige Wärme und tief in die Gewässer eindringende Lichteinwirkung der directen Sonnenbestrahlung wesentlich gefördert wird. Durch diese Agentien ist nach meiner Ansicht der rothe Parástein mit dem mehr oder minder krystallinischen Hämatit-Bindemittel entstanden.

Bei der Neigung der Eisenverbindungen zur concretionären Anhäufung ist die Prädisposition zur Blockbildung im Parástein leicht erklärlich. Das ganz analoge Verhalten der Manganverbindungen habe ich in einer besonderen Arbeit[1] erläutert.

Kurz zusammengefasst erachte ich als wesentliches Moment bei der Entwässerung von Eisenoxydhydrat und der dadurch verursachten Rothfärbung der Gesteine die intensive Wärme und Lichteinwirkung der directen Sonnenbestrahlung, wie sie gegenwärtig dauernd nur in den Tropen stattfindet, weshalb auch dort die rothen Eisengesteine an der Tagesoberfläche am meisten verbreitet sind. Der Process

---

[1] Katzer, Ein eigenthümliches Manganerz des Amazonas-Gebietes. (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1898. No. 4.)

der Hämatitisirung kann auf trockenem Wege (subäolisch) rasch, oder auf nassem Wege (subaquatisch) langsam vor sich gehen. Im ersteren Falle wird das Eisenoxyd mehr erdig und roth, im letzteren mehr krystallinisch und violett.

Die Vorbedingung des ganzen Vorganges besteht in der Möglichkeit der Ausscheidung von Eisenoxydhydrat aus dem Wasser, welche in den Landgewässern und in der Litoralzone der Continente unvergleichlich grösser ist als im offenen Meere.

Alle geogenetischen Theorien sind darin einig, dass in früheren geologischen Epochen auch in polaren Breiten ein dem jetzigen tropischen ähnliches Klima geherrscht hat. Daraus ergiebt sich im Zusammenhang mit dem Vorstehenden eine befriedigende Erklärung für die Rothfärbung alter limnischer oder brackischer Formationsglieder, wie des devonischen Old Red, des permischen Rothliegenden, des triadischen Buntsandsteines und New Red Sandstone, deren Verbreitungsgebiete, entsprechend der Altersreihenfolge, unverkennbar von den Polen gegen den Aequator vorrücken, so nämlich, dass die ältesten rothen limnischen Ablagerungen schon an den Polen, die jüngeren aber erst in geringeren Breiten auftreten.

Ueber feste Lösungen.

Von **G. Bodländer.**

Braunschweig, Mai 1899.

In meiner ersten Untersuchung (dies. Jahrb. 1898. Beil.-Bd. XII. 52—114) über feste Lösungen war ich zu dem Schlusse gelangt, dass die isomorphen Mischungen nicht als feste Lösungen aufzufassen seien und dass die bisher vorliegenden Untersuchungen über isomorphe Mischungen nicht zu Bestimmungen des Moleculargewichts von Stoffen im krystallisirten Zustande zu verwenden seien. Die Ansicht, dass isomorphe Mischungen von festen Lösungen zu trennen seien, hat F. W. Küster schon früher [1] ausgesprochen. Er hat aber seiner Zeit die Consequenz dieser Auffassung nicht gezogen, dass, wenn isomorphe Mischungen keine Lösungen seien, auch die Lösungsgesetze auf sie nicht angewendet werden dürfen, sondern hat in späteren Arbeiten [2] gerade an isomorphen Mischungen Bestimmungen des Moleculargewichts fester Stoffe auszuführen versucht.

Nach den Untersuchungen von Küster schmelzen isomorphe Mischungen im Allgemeinen homogen und die Schmelzpunkte steigen mit zunehmendem Gehalt an der höher schmelzenden Componente stetig von dem Schmelzpunkt der niedrigeren Componente bis zu dem der höheren. Es

---

[1] F. W. Küster, Beiträge zur Moleculargewichtsbestimmung an festen Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chem. **13**. 448. 1894.

[2] F. W. Küster, Beiträge zur Moleculargewichtsbestimmung an festen Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chem. **17**. 357. 1895.

war von mir gezeigt worden, dass ein solches Verhalten nicht möglich wäre, wenn die Mischkrystalle den Lösungsgesetzen gehorchen würden. Bruni[1] hat aber darauf aufmerksam gemacht, dass thatsächlich ein ganz homogenes Schmelzen der isomorphen Mischungen nicht eintritt, dass immer die Zusammensetzung der Krystalle ein wenig von der Zusammensetzung des flüssig bleibenden Antheils verschieden ist und dass die Substanz mit höherem Schmelzpunkt in den Krystallen in grösserer Menge vorhanden ist als in ihrer Mutterlauge. Für einen solchen Fall gilt aber an Stelle der van't Hoff'schen Formel für die Schmelzpunktserniedrigung die von Beckmann aufgestellte Formel:

$$C_l - C_s = \frac{m\Delta}{K}$$

Hier bedeuten C_l die Concentration des gelösten Stoffes in der flüssigen, C_s in der festen Phase, m das Moleculargewicht des gelösten Stoffes, K die moleculare Schmelzpunktserniedrigung des Lösungsmittels, Δ die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung. Ist C_s grösser als C_l, so wird Δ negativ, d. h. der Schmelzpunkt sinkt nicht, sondern steigt.

Dieser aus der Annahme strenger Geltung der Lösungsgesetze abgeleitete Schluss würde es also erklären, dass der Schmelzpunkt eines Stoffes auf Zusatz eines isomorphen Stoffes steigen kann. Es war aber in meinen Abhandlungen darauf hingewiesen worden, dass die kleinen Abweichungen von der Homogenität der Schmelzen nur eben hinreichen, um die ebenfalls kleinen Abweichungen der Schmelzpunktscurven von der geraden Linie zu erklären, nicht aber genügen, um die Geltung der Lösungsgesetze für isomorphe Mischungen zu erweisen. Das lässt sich gerade an den neueren Beobachtungen von Bruni beweisen.

Für die Lösungen von Naphtol in Naphtalin gilt, wie auch Bruni hervorhebt und für verdünnte Lösungen von Naphtalin in Naphtol experimentell bewiesen hat, die Küster'sche Regel von der Proportionalität zwischen Schmelzpunktserhöhung und Gehalt an der höher schmelzenden Componente mit sehr grosser Annäherung. Hier ist also bei den geringen Unterschieden in der Zusammensetzung der Mutterlauge, der zuerst ausgeschiedenen Krystalle und der ursprünglichen Mischung C_l proportional Δ. Andererseits müsste nach der Beckmann'schen Formel auch $C_l - C_s$ proportional Δ sein, woraus sich ergiebt, dass das Verhältniss $C_s : C_l$ in der ganzen Mischungsreihe constant sein müsste. Dieses Verhältniss lässt sich aus den von Bruni an vier Mischungen angestellten thermometrischen Messungen berechnen. Bezeichnet man mit C_s und C_l die Concentrationen der Mischungen an der niedriger schmelzenden Componente Naphtalin, so ist $C_s : C_l = 0{,}92—0{,}95$. Eine genaue Constanz wäre nicht zu erwarten, auch wenn auf diese Mischungen die Beckmann'sche Formel anwendbar wäre. Jedenfalls kann man schliessen, dass auch in den an Naphtalin sehr verdünnten

[1] Bruni, Sui fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele di sostanze isomorfe. Gazzetta chimica ital. **28**. 322. 1898.

Lösungen kein erheblich grösserer Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Krystalle und der Mutterlauge besteht.

Da die Krystalle an Naphtalin ärmer sind als die mit ihnen im Gleichgewicht befindliche flüssige Schmelze, ist die Schmelzpunktserniedrigung des β-Naphtols durch Zusatz von Naphtalin qualitativ in Übereinstimmung mit der Theorie der festen Lösungen. Bei quantitativer Prüfung der Schlüsse aus dieser Theorie zeigt sich aber, dass sie auf diesen Fall und überhaupt auf isomorphe Mischungen nicht anwendbar ist, dass diese also keine Lösungen sind.

Aus der Beckmann'schen Formel erhalten wir durch eine einfache Umformung:

$$\frac{C_l - C_s}{C_l} = \frac{m\Delta}{K C_l}$$

$$1 - \frac{C_s}{C_l} = \frac{m\Delta}{K C_l}$$

$$m = \frac{K \cdot C_l \left(1 - \frac{C_s}{C_l}\right)}{\Delta}$$

K ist die von Bruni zu 112,5 bestimmte moleculare Schmelzpunktserniedrigung des β-Naphtols; $1 - \frac{C_s}{C_l}$ ist $1 - 0{,}92 = 0{,}08$. Der Berechnung des Moleculargewichts m des gelösten Naphtalins wurden die von Bruni an verdünnten Schmelzen ausgeführten Bestimmungen zu Grunde gelegt:

g. Naphtalin auf 100 g β-Naphtol C_l	Δ	$m = \frac{0{,}08 \cdot 112{,}5\, C_l}{\Delta}$
0,5271	0,225	21,1
0,8344	0,36	20,9
1,1206	0,485	20,8
1,6085	0,695	20,8
1,9983	0,865	20,8
2,4420	1,06	20,7
3,2154	1,41	20,6
5,7879	2,56	20,3

Das berechnete Moleculargewicht ist also constant; aber sein Werth ist etwa $\frac{1}{6}$ des kleinsten möglichen Werthes ($C_{10}H_8 = 128$). Daraus folgt, dass die gefundene Schmelzpunktserniedrigung sich nicht aus den Lösungsgesetzen ergiebt, dass also diese für isomorphe Mischungen keine Geltung haben. Wäre letzteres der Fall, so müsste das Verhältniss der Concentrationen von $C_s : C_l$ nicht, wie gefunden wurde, 0,92—0,95, sondern etwa 0,5 sein, d. h. der Gehalt der Krystalle an Naphtalin dürfte nur halb so gross sein als der Gehalt der Mutterlauge, wenn man für das in der flüssigen Schmelze

vorhandene Naphtalin die einfache Formel $C_{10}H_8$ annimmt. Die Beobachtungen von Küster und von Bruni zeigen aber, dass die Zusammensetzung der Krystalle nur sehr wenig von der Zusammensetzung der Mutterlauge abweicht.

Eine Erhöhung des Schmelzpunkts von A durch Beimengung eines isomorphen Stoffes B, wie sie nach den Beobachtungen von Küster regelmässig eintritt, wenn B höher schmilzt als A, lässt sich, wie ich ausgeführt hatte, mit den Lösungsgesetzen dann vereinbaren, wenn der Stoff B in den Krystallen von A in grösserer Menge vorhanden ist als in deren Mutterlauge. Das scheint thatsächlich oft der Fall zu sein und ist sowohl von Küster als von Bruni beobachtet worden. Dass eine Erhöhung des Schmelzpunkts eintreten muss, hat Bruni an der Formel von Beckmann gezeigt. Wenn in der Gleichung:

$$C_l - C_s = \frac{m\Delta}{K}$$

$C_l - C_s$ negativ ist, muss auch Δ negativ werden, d. h. die Schmelzpunktserniedrigung muss in eine Schmelzpunktserhöhung übergehen.

Aber auch hier zeigt die quantitative Verwerthung der Formel, dass die grössere Concentration des höher schmelzenden Stoffes in den Krystallen nicht ausreicht, um die Schmelzpunktserhöhung zu erklären. Aus den Versuchen von Bruni ergiebt sich, dass das Verhältniss $C_s : C_l$ in den gemeinsamen Schmelzen von β-Naphtol und Naphtalin ziemlich constant 1,08 ist, wenn C_l und C_s die Concentrationen des β-Naphtols bedeuten. Daraus ergiebt sich analog wie oben:

$$m = \frac{K \,.\, C_l \,.\, 0{,}08}{\Delta}$$

worin jetzt Δ die Schmelzpunktserhöhung bedeutet, K die moleculare Schmelzpunktserniedrigung 71 des Naphtalins. Aus den Versuchen von Küster lassen sich aber die folgenden Werthe für m, das Moleculargewicht des β-Naphtols, berechnen:

g. β-Naphtol auf 100 g Naphtalin C_l	Δ	$m = \frac{0{,}08 \,.\, 71 \,.\, C_l}{\Delta}$
6,17	1,87	18,75
15,9	4,67	19,3
28,9	8,16	20,1
58,3	14,29	23,2

In Wirklichkeit ist das Moleculargewicht des Naphtols 144. Es ergiebt sich also auch hier, dass der Gang der Schmelzpunkte der isomorphen Mischungen sich in keiner Weise aus der Annahme erklären lässt, dass isomorphe Mischungen als Lösungen zu betrachten sind. Der Schluss von Bruni, „dass sowohl nach dem Gange der Schmelzpunkte als nach dem Vertheilungsverhältniss der beiden Componenten zwischen fester und flüssiger Phase die isomorphen Mischungen immer streng der allgemeinen Theorie von van't Hoff über feste Lösungen folgen,“ ist falsch.

Auch Fock[1] glaubt, dass die Inhomogenität der Schmelzen isomorpher Stoffe ausreiche, um die mit der Auffassung der isomorphen Mischungen als fester Lösungen nicht vereinbare Lage der Schmelzpunktscurve zu erklären. Dieser Einwand ist durch die obigen Erörterungen widerlegt. Schwieriger ist es, die übrigen Ausführungen von Fock sachgemäss zu besprechen, weil sie z. Th. in sich widerspruchsvoll sind. Wie oben erwähnt wurde, hatte ich schon in meiner ersten Arbeit auf die Möglichkeit hingewiesen, dass das Ansteigen der Schmelzpunktscurve vielleicht auf der ungleichen Vertheilung des gelösten Stoffes zwischen fester und flüssiger Phase beruhe. Diese Möglichkeit drückte ich, wie folgt, aus (S. 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.“ Den Nebensatz hatte ich im nachfolgenden Satze, wie folgt, umschrieben: „Es ist an und für sich denkbar, dass zwei vollkommen isomorphe Substanzen sich im festen Zustande besser mischen als im flüssigen.“ Fock citirt beide Sätze wörtlich. Den ersten hält er für „ganz richtig“ und die in ihm gegebene „Erklärung für alle vorliegenden Fälle völlig ausreichend“. Den zweiten im Inhalt identischen Satz bekämpft er, weil man „mit Denkmöglichkeiten bekanntlich auch nicht das Geringste beweisen“ könne. Soweit die Erfahrung reiche, sei „die Mischbarkeit der Körper ohne Ausnahme im gasförmigen Zustande vollkommen, wesentlich geringer im flüssigen und noch weit geringer im festen Zustande“. Es liegt in diesen beiden einander unmittelbar folgenden Erörterungen von Fock ein Widerspruch, dessen Quelle zu finden mir nicht gelungen ist. Ein ebensolcher Widerspruch ist es, wenn Fock verlangt, dass, bevor meine Folgerungen anerkannt würden, „erst isomorphe Mischungen bekannt sein müssen, die wirklich homogen schmelzen und bei denen die höher schmelzende Componente in der festen Phase relativ, d. h. gegenüber der flüssigen Phase vorherrscht“. Beides ist miteinander nicht vereinbar. Wenn eine Componente in der einen Phase mehr vorherrscht als in der anderen, kann die Mischung nicht homogen schmelzen, da doch eben als homogene Schmelze die Identität der Zusammensetzung beider Phasen bezeichnet wird.

Wenn die Gesetze der Lösungen auf isomorphe Mischungen anwendbar wären, müsste man das Moleculargewicht des festen Lösungsmittels nicht nur aus der Dampfdruckerniedrigung oder Löslichkeitsänderung des gelösten Stoffes, sondern auch aus der des Lösungsmittels bestimmen können. Bei der Prüfung der experimentellen Zahlen auf Grund dieser Forderung soll mir nach Fock „ein Versehen passirt“ sein. Ich soll nicht bedacht haben, dass die benutzte Formel für die Erniedrigung des Dampfdrucks eines Lösungsmittels nur gilt, solange der gelöste Stoff an der Verdampfung keinen Antheil nimmt. In Wirklichkeit gilt aber für den Partialdruck des Lösungsmittels die Dampfdruckformel ganz unabhängig davon, ob der gelöste Stoff flüchtig ist oder nicht. Nur für den Gesammtdruck des Dampfes addirt sich zu dem Partialdruck des

[1] A. Fock, Über feste Lösungen. Dies. Jahrb. 1899. I. 71—75.

Lösungsmittels der des gelösten Stoffes[1]. Nur von dem Partialdruck des festen Lösungsmittels, bezw. von seiner Löslichkeit, nicht von der Gesammtlöslichkeit der isomorphen Mischung, habe ich gesprochen, und nur für die Partiallöslichkeit habe ich die gefundenen Werthe mit den beobachteten verglichen. Der Mangel an Übereinstimmung beweist, dass wenigstens für die untersuchten Mischungen die Lösungsgesetze überhaupt nicht gelten, also auch nicht die Schlüsse aus dem Vertheilungssatz auf das Moleculargewicht des festen Stoffes.

Fock meint, dass ich „beim Ziel vorbeischiesse", wenn ich die Anwendbarkeit der Lösungsgesetze auf hoch concentrirte Lösungen bestreite, ganz abgesehen davon, ob die Lösungsgesetze überhaupt für isomorphe Mischungen gelten. Die Moleculargewichtsbestimmungen sollen dieselbe Basis haben, wie das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Dieses gelte aber ebensowohl für starke wie für schwache Concentrationen. Beides ist nicht der Fall. Es scheint aber überflüssig und unfruchtbar, über eine so allgemein anerkannte und aus der Theorie der Moleculargewichtsbestimmungen sich nothwendig ergebende Thatsache zu discutiren. Die Geltung des Gesetzes von Henry, welches den von Fock ausgeführten Berechnungen zu Grunde liegt, ist schon deshalb auf sehr geringe Concentrationen beschränkt, weil die lösende Kraft des Lösungsmittels durch fremde Zusätze sehr erheblich modificirt wird. So wie das im verdünnten Alkohol enthaltene Wasser nicht dasselbe Lösungsvermögen für dritte Stoffe besitzt wie reines Wasser, kann auch die Fähigkeit eines festen Stoffes, einen anderen aufzunehmen, nicht dieselbe sein, wenn der feste Stoff rein ist, wie wenn er mit 10—90 % eines isomorphen Stoffes vermischt ist. Die Geltung des Vertheilungssatzes hat zur ersten Voraussetzung, dass das Vertheilungsverhältniss zwischen den beiden Stoffen unverändert bleibt. Das ist erfahrungsmässig nie auch nur angenähert der Fall, wenn das Lösungsmittel mehr als 10 % eines fremden Stoffes aufgenommen hat. — Aus demselben Grunde, wie über die Grenze der Geltung der Lösungsgesetze, scheint mir auch der Streit über die von Fock aufgestellten Formeln für das Vertheilungsverhältniss nicht opportun. Aber nicht deshalb, weil es sich um die „grössere theoretische Berechtigung der einen oder anderen Formel" handelt, sondern deshalb, weil von den beiden in Betracht kommenden Formeln nur die von Fock nicht aufgestellte mit der von ihm angenommenen Theorie verträglich, die andere vom Standpunkt jeder Theorie falsch ist.

Fock glaubt, dass aus seinen Versuchsergebnissen direct die einfache Moleculargrösse der Krystallmolecüle folgt, auch wenn über das Wesen der elektrolytischen Dissociation eine Entscheidung noch nicht möglich ist. Wenn man aber zwei so heterogene Eigenschaften, Löslichkeit und Moleculargewicht, miteinander in Beziehung bringen will, muss der Weg, der von der einen zur anderen führt, geebnet, jede Unsicherheit in den verbindenden Schlussfolgerungen vermieden sein. Wenn auch alle anderen

[1] Vergl. Nernst, Theoretische Chemie. II. Auflage. 1898. S. 452.

Einwände hinfällig wären, wenn die allgemeine Geltung der Lösungsgesetze für feste Stoffe bewiesen, die hohe Concentration der untersuchten Lösungen für ihre Geltung kein Hinderniss und die in einzelnen Fällen beobachtete Löslichkeitsvermehrung durch isomorphe Beimischung erklärt wäre, könnte ein Schluss über die Grösse der Krystallmolecüle nicht eher gezogen werden, bis das Vertheilungsverhältniss zwischen Krystall und Flüssigkeit für jede Molecülart genau bekannt ist. Für die flüssigen Lösungen von Elektrolyten giebt bisher nur die Dissociationstheorie die Möglichkeit, die Concentration der einzelnen Molecülarten festzustellen. Werden die Folgerungen dieser Theorie nicht in aller Strenge gezogen, so schweben alle Schlüsse über das Moleculargewicht der festen Körper völlig in der Luft. Gerade aus den Untersuchungen von Fock ergiebt sich, dass die Untersuchung der flüssigen Lösungen isomorpher Mischungen über deren Constitution wichtige Aufschlüsse zu geben verspricht. Die Löslichkeitsvermehrung in gewissen Lösungen isomorpher Stoffe deutet darauf, dass schon in der Lösung die isomorphen Stoffe zum Theil zu complexen Mischmolecülen zusammengetreten sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch in den isomorphen Mischkrystallen Verbindungen der Componenten enthalten sind.

Ueber Pseudomorphosen von Coelestin nach Fasergyps.

Von **O. Mügge.**

Königsberg i. Pr., im Juli 1899.

In allen Sammlungen verbreitet und in allen Lehrbüchern aufgeführt ist der „faserige“ Coelestin von Dornburg bei Jena, der, soviel ich sehe, bisher in der That für eine faserige Varietät des Coelestins analog dem faserigen Gyps etc. gegolten hat, es aber durchaus nicht ist. Die Platten bestehen nämlich gar nicht aus Fasern von Coelestin, sondern aus körnigen, 2—10 mm grossen, einheitlich spaltenden Individuen, deren Grenzen auch durchaus nicht mit den Fasergrenzen zusammenfallen, sondern ganz wechselnde Orientirung zur Faserrichtung haben. Wie hinsichtlich der Spaltbarkeit erweisen sich auch optisch die im Allgemeinen unregelmässig eckig abgegrenzten Stücke alle als fast homogen, selbst an solchen Stellen, wo die Fasern zierlich, zuweilen bis 20°, hin und her gebogen sind, zeigen Dünnschliffe meist ganz einheitliche, seltener etwas undulöse, aber der starken Biegung der Fasern nicht annähernd entsprechende Auslöschung. Die Faserung hat also offenbar keinerlei krystallographische Bedeutung, es müssen vielmehr Pseudomorphosen von Coelestin nach einem faserigen Mineral vorliegen.

Dafür sprechen noch einige andere Beobachtungen. An manchen Stellen bemerkt man auf den Bruchflächen parallel zur Faserung $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ cm breite Partien mit einheitlichem Schimmer, der, wie das Mikroskop zeigt, von sehr feinen, parallel orientirten Krystallspitzchen herrührt; ebenso sind

die Fasern an manchen Stellen sehr locker aggregirt und zeigen sich dann ebenfalls von zahlreichen Krystallspitzchen wie fein gezähnt, endlich finden sich auf feinen Klüften parallel zur Schichtung sehr kleine Coelestinkryställchen. Es sind also bei der Pseudomorphosirung anscheinend zunächst Hohlräume entstanden, welche noch nicht überall wieder vollständig ausgefüllt sind.

Die Natur des verschwundenen faserigen Minerals ist zwar nicht mit Sicherheit festzustellen, indessen ist es höchst wahrscheinlich Gyps gewesen, denn er ist in den Kalken des unteren Muschelkalkes häufig, und vor allem weist die vielfache Biegung der Fasern in den nicht besonders stark gestörten Kalkschichten auf ein leicht deformirbares Muttermineral hin. Der Habitus ist ja auch, wie schon Quenstedt (Handbuch 1863 p. 453) hervorhebt, ganz der von Fasergyps. Dass das Mineral so lange als faseriger Coelestin gegolten hat, ist um so auffallender, als bereits E. E. Schmid (Pogg. Ann. **120**. 639. 1863) angiebt, dass an den Fasern die gewöhnliche Spaltbarkeit sehr deutlich und ihre Lage zur Faserrichtung durchaus nicht constant sei, die körnige Structur ebenso auch schon aus seinen Beobachtungen über Pleochroismus sich ergiebt.

Durchaus analog dem Dornburger Vorkommen verhält sich das von Frankstown in Pennsylvanien; ob auch noch andere „faserige" Coelestine damit übereinstimmen, vermag ich nicht zu sagen. Zwei Stücke der hiesigen Sammlung, eines von „New York", ein anderes von Kirchberg a. d. Jagst, erwiesen sich überhaupt nicht als Coelestin, sondern als Kalkspath. In dem ersteren Vorkommen ist das äusserlich ganz dem Dornburger ähnliche Fasermineral ein ziemlich grobkörniger, nach $(01\bar{1}2)$ polysynthetisch verzwillingter Kalk, die Fasern ähneln in ihrer büscheligen Gruppirung etwas Tutenkalken, sogen. kegelförmigen Stylolithen u. dergl., namentlich an der Grenze der auch hier plattenförmigen Stücke. Noch viel mehr ist dies der Fall bei dem zweiten Vorkommen, in beiden Fällen handelt es sich sehr wahrscheinlich auch um Pseudomorphosen nach einem faserigen Mineral, muthmaasslich wieder Gyps. Auch an den Dornburger Stücken ist an der Grenze zum Kalkstein zuweilen ein treppenförmiges Absetzen der Fasern zu sehen, das an die Sculptur mancher Tutenkalke etc. erinnert. Einige Schliffe von typischen Kegelkalken, Tutenmergel etc. zeigen, dass es sich auch bei ihnen jedenfalls nicht um faserigen, sondern um körnigen Kalk handelt, dessen krystallographische Orientirung von den Fasern fast unabhängig ist. Sollte auch die Entstehung dieser bisher noch räthselhaften Gebilde auf einer Pseudomorphosirung, vielleicht von vielfach geknicktem Fasergyps beruhen?

ZOBODAT - 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_2

Autor(en)/Author(s):

Artikel/Article: Briefliche Mittheilungen an die Redaction 177-188