

Zur Frage nach der Isomorphie des Calciumsulfats mit Baryt und Cölestin.

Von

Ernst Sommerfeldt in Tübingen.

Mit 1 Textfigur.

Trotz der übereinstimmenden Symmetrie von Anhydrit, Baryt und Cölestin pflegt man das Calciumsulfat nicht der isomorphen Reihe, welche von Blei-, Baryum- und Strontiumsulfat gebildet wird, zuzurechnen und in der Tat ist die Abweichung der natürlichen Anhydritkristalle von denjenigen, welche dieser isomorphen Reihe angehören, sehr beträchtlich.

Im Tübinger chemischen Laboratorium wurde nun unter Leitung von Prof. WEINLAND durch Herrn KÜHN Anhydrit, Baryt und Cölestin nach einer gemeinsamen Methode künstlich dargestellt und es stellte sich das Material als günstig für eine genauere Prüfung der Isomorphiefrage, als sie an den natürlichen Vorkommen möglich ist, heraus. Den genannten Herren spreche ich meinen besten Dank dafür aus, daß die Substanzen mir für diese Untersuchung bereitwilligst überlassen wurden.

Der künstliche Baryt und Cölestin reihen sich hinsichtlich der Kristallformen gut den bekannten natürlichen Vorkommen ein, diese Mineralien sollen daher hier nur in ihrer Beziehung zu dem Calciumsulfat beschrieben werden, welches einen von den natürlichen Vorkommen total verschiedenen Habitus aufweist.

Es wurden die (amorphen) Niederschläge der Erdalkalisulfate in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch lang-

sames Abdampfen der Säure in kristallisierter Form zur Abscheidung gebracht; bereits in den älteren Auflagen des Handbuchs von Gmelin-Kraut befindet sich die Bemerkung, daß die Erdalkalisulfate in konzentrierter Schwefelsäure löslich sind. Durch diesen Prozeß der Umkristallisation wurde

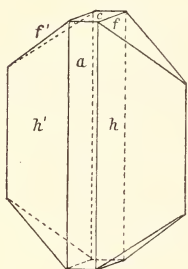


Fig. 1.

das Calciumsulfat in den bis zu $1\frac{1}{2}$ mm großen durch Fig. 1 dargestellten rhombisch-holoedrischen Kristallen erhalten; nicht immer war das Größenverhältnis der sich kombinierenden Formen das dieser Zeichnung entsprechende, häufig wurden zwei der vertikalen Kanten, in welchen die Flächen des Prismas h sich schneiden, durch das abstumpfende Längsprisma f auf einen einzigen Punkt reduziert, so daß derartige Kristalle einer tetragonalen Doppelpyramide ähnlich sehen, zumal häufig die Basis und Querfläche (c und a) zurücktraten oder ganz fehlten.

Die Winkel, welche die Flächen dieser Formen miteinander bilden, sind die folgenden:

$$\left. \begin{array}{l} h : h' = 67^{\circ} 10' \\ f : f' = 67^{\circ} 28' \end{array} \right\} \text{(Normalenwinkel).}$$

Es entsprechen nun auffallenderweise diese Winkelwerte keinen einfachen Rationalflächen des Anhydrit, sie lassen sich aber in ziemlich einfacher Weise auf ein solches Achsenkreuz, welches demjenigen des Baryt ähnlich ist, beziehen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß unsere Modifikation des Calciumsulfats nicht der Anhydrit selbst, sondern diejenige labile Modifikation des CaSO_4 sei, welche sich isomorph zu Baryt verhält.

Jedenfalls hat man nur zwischen den beiden Verfahren die Wahl, in sehr gekünstelter Weise (d. h. unter Anwendung recht komplizierter Flächensymbole) die Substanz auf das Achsenkreuz des Anhydrit zu beziehen, oder aber sie als eine neue Substanz zu betrachten. Unter diesen beiden Wegen wähle ich den zweiten und will unser Calciumsulfat als Metanhydrit bezeichnen. Indem ich diesen neuen Namen wähle, will ich jedoch nicht mit Sicherheit die Behauptung aussprechen, daß dieses aus konzentrierter Schwefelsäure er-

haltene Calciumsulfat andere Eigenschaften zeige, als das gewöhnliche — da, wie wir sehen werden, manche Eigenschaften bei beiden auffallend übereinstimmen —, vielmehr will ich durch die Wahl des neuen Namens nur scharf hervorheben, daß trotz übereinstimmender Symmetrie keine Zusammengehörigkeit der Kristallformen bei unserem künstlichen und dem natürlichen Calciumsulfat festgestellt werden kann.

Die Spaltbarkeit des Metanhydrit stimmt mit derjenigen des Anhydrit überein, es lassen sich leicht senkrecht zur stumpfen optischen Mittellinie sowie parallel zur Ebene der optischen Achsen die Spaltungen vollziehen, etwas weniger vollkommen senkrecht zur spitzen optischen Mittellinie. Hierbei zeigt sich, daß das Achsenbild fast stets gestört ist, bereits durch die geringsten Verschiebungen des Kreuzschlittentischen Änderungen erfährt und daß auch durch die Vornahme der Spaltung Nebenerscheinungen, welche Störungen im Interferenzbild hervorrufen, ausgelöst werden. Spaltungsversuche am gewöhnlichen Anhydrit, welche ich des Vergleichs wegen an ungefähr gleich großen Stücken vornahm, ließen keinerlei derartige störende Nebenerscheinungen erkennen und hauptsächlich wegen des abnormen optischen Verhaltens schlage ich für die Substanz einen besonderen Namen vor; wenn nur ungewöhnliche Kristallformen sie von dem gewöhnlichen Anhydrit unterscheiden würden, so wäre es angemessener, trotz der recht kompliziert werdenden Flächensymbole sie auf das Achsenkreuz des Anhydrit zu beziehen.

Das spezifische Gewicht des Metanhydrit stimmt mit demjenigen des Anhydrit recht genau überein, was ich in der Weise prüfte, daß ich einige Kriställchen von Metanhydrit zusammen mit einem größeren Spaltungsstück von Anhydrit in THOLET'Scher Lösung zum Schweben zu bringen suchte, es ließ sich hierbei keine deutliche Verschiedenheit des Schwebvermögens erkennen.

Aus diesen Beobachtungen scheint mir hervorzugehen, daß der Metanhydrit zwar in chemischer und physikalischer Hinsicht die gleiche Substanz ist wie Anhydrit, daß aber die ihn von Anhydrit unterscheidende Umgrenzungsform zugleich innere Spannungen hervorgerufen hat, welche das erwähnte abnorme Verhalten im Interferenzbild nach sich ziehen.

Demnach scheint der Anhydrit einer ähnlichen Umänderung wie ein großer Teil der Zeolithe fähig zu sein, jedoch nicht wie diese einer enantiotropen sondern einer monotropen. Bei den betreffenden Zeolithen kann man in vollkommen reversibler Weise eine Änderung des optischen Verhaltens (durch Vermehrung oder Verminderung des Wassergehalts) erzielen, man kann daher nicht sagen, daß im einen Zustand die Materie im labilen, im anderen im stabilen Zustande sich befände; hier hingegen strebt die Materie anscheinend eine solche Konfiguration ihrer Bausteine anzunehmen, welche mit den Kristallflächen des natürlichen Anhydrit in Übereinstimmung steht und hierdurch scheint die Veränderlichkeit des Interferenzbildes bedingt zu sein; man kann also den Metanhydrit als die labile, den Anhydrit als die stabile Formenentwicklung des Calciumsulfats betrachten.

Indem ich diese Ansicht ausspreche, bin ich mir völlig klar darüber, daß sie von den gewöhnlichen Anschauungen abweicht und daher vermutlich Widerspruch erfahren wird¹. Bisher nahm man stets an, daß eine Substanz, welche dimorph hinsichtlich des Habitus ihrer Kristalle ist, auch dimorph im physikalischen Sinne sein müsse, also z. B. zweierlei spezifisches Gewicht, zweierlei mittlere Brechungsexponenten besitzen müsse. Die beschriebenen Beobachtungen sprechen aber mit Entschiedenheit dafür, daß bisweilen eine Dimorphie der kristallographischen Begrenzungsformen mit einer Übereinstimmung der physikalischen Konstanten verbunden sein könne und auf physikalischem Wege nur durch den Nachweis der Spannungen erkannt werden könne, welche die labilen Achsen-elemente in die stabilen überzuführen streben.

Man würde meiner Auffassung vielleicht dadurch widersprechen, daß man das abnorme optische Verhalten des Metanhydrit auf die Bildung von Zwillingslamellen zurück-

¹ Z. B. sagt LEHMANN (Molekularphysik. 2. 413. 1889): „Kein Körper besitzt mehr als eine Kristallform oder, zeigen zwei Körper verschiedene Kristallform, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen.“ Ähnlich sagt O. LEHMANN auch: „Die sogen. allotropen Modifikationen . . . sind in Wirklichkeit chemisch verschiedene Körper.“ MALLARD (Ann. des Mines. 1876. (7.) 10. 60) hat die Meinung: Une même substance chimique possède donc toujours le même réseau cristallin.“

führt, aber ich habe weder das ursprüngliche Vorhandensein von Zwillingslamellen noch die Bildung derselben beim Spalten beobachten können; auch entstehen die Zwillingslamellen beim Anhydrit nicht so leicht künstlich wie beim Kalkspat, denn O. MÜGGE, welcher das Entstehen künstlicher Zwillingslamellen beim Anhydrit genau verfolgt hat, bevorzugt ein genügend starkes Erhitzen des Kristalles vor der Anwendung mechanischen Druckes, auch wäre alsdann kein Grund einzusehen, warum bei meinen Versuchen mit natürlichem Anhydrit die Störungen des Interferenzbildes ausbleiben sollten. Andererseits wollen wir uns jetzt klarmachen, daß meine Auffassung über die Dimorphie des Kristallhabitus manche frühere Beobachtungen einfacher erklärt als die herrschende Anschauung.

Hierfür wählen wir einige Beobachtungen an künstlichen Salzen als Beispiele. Salmiak bildet nach Beobachtungen von O. LEHMANN mit einer Reihe von Substanzen Mischkristalle, bei welchen dem Fremdkörper nicht ebenfalls reguläre Kristallform zukommt (sogen. anomale Mischkristalle), vielmehr ist dieser innerhalb der festen Lösung in der auch dem reinen Fremdkörper zukommenden Symmetriegruppe als vorhanden anzunehmen; nun zeigen diese Kristalle eine lebhaftere Tendenz zu zerspringen, was z. B. O. LEHMANN für die Salmiak-Cadmiumchloridkristalle (Molekularphysik. 1. 455) mit den Worten beschreibt: „Überläßt man einen solchen Kristall sich selbst, so erfolgt nach einiger Zeit plötzlich ein heftiges Zucken, ja häufig zerspringt derselbe in mehrere Teile, welche trotz des immerhin beträchtlichen Widerstandes der Flüssigkeit auf relativ weite Strecken fortgeschleudert werden.“ Diese Tendenz zum Zerspringen erscheint durch das Bestreben der eingelagerten Substanz bedingt ihre stabilste Kristallform anzunehmen und sich nicht der ihr ganz fremden und nicht einmal zu ihrer Symmetrie passenden Würfelform zu fügen¹.

¹ Natürlich darf man sich nicht zu der Meinung verleiten lassen, auch bei den Pseudomorphosen derartige Kräfte als tätig anzunehmen. Diese Bildungen sind im allgemeinen nicht als kristallographisch einheitlich zu betrachten, sondern bilden ein Aggregat von zahllosen Individuen; schon wegen der Hohlräume, die sich zwischen den einzelnen Individuen eines solchen Aggregats ausbreiten, können die im Text genannten Kräfte, da dieselben als Spannungen aufzufassen sind, sich nicht ausbilden.

Nunmehr gehen wir zu der Frage über, ob der Metanhydrit die schon mehrfach vermutete, mit Baryt und Cölestin isomorphe Ausbildungsform des Calciumsulfats sein könne. Zur Beantwortung ist zunächst hervorzuheben, daß die aus konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Baryum- und Strontiumsulfatkrystalle einen ähnlichen Habitus aufweisen und daß besonders bei den Baryten die Kombination $m(110)$ und $d(102)$ vorherrscht¹, bei den Cölestinen tritt daneben noch die Neigung zu Skelettbildungen, welche auch unserem Calciumsulfat nicht ganz mangelt, sehr stark hervor; es gehören manche dieser Cölestinkristalle zu den besten Beispielen für Anwachsopyramiden, die ich je gesehen habe. Da beim Baryt der Kristallhabitus weit konstanter ist, so beschränke ich mich auf die Vergleichung des Metanhydrits mit Baryt, und es ist nun zwar die Abweichung in den Winkelwerten eine für isomorphe Substanzen ungewöhnlich große, denn sie beträgt in der Zone der Querprismen $10\frac{1}{2}^\circ$, in derjenigen der Vertikalprismen sogar 11° , dennoch scheint sie mir nicht direkt gegen eine partielle Mischbarkeit der beiden Komponenten zu sprechen, denn es sind Fälle bekannt, in welchen schon bei unbeschränkter Mischbarkeit Abweichungen von $3-4^\circ$ bestehen. Andererseits sind durch die chemischen Analysen von anscheinend homogenen Produkten Mittelglieder zwischen Baryum- und Calciumsulfat nachgewiesen, z. B. der sogen. Dreelit, der ein Baryt mit einem Gehalt bis 14% CaSO_4 sein soll, und zur Erklärung der zweifellos zum mindesten spurenweise vorhandenen Mischbarkeit der Sulfate erscheint mir die oben angegebene Zuordnung der Kristalle die natürlichste. Denn es ist zwar bereits von HAUSMANN der Versuch gemacht worden, die Axenelemente von Anhydrit und Schwerpat auf analoge Form zu bringen, aber die hierzu erforderliche Transformation ist recht kompliziert und kann nie über die nun einmal vorhandene Schwierigkeit, daß bei alleiniger Berücksichtigung der natürlich vorkommenden Flächen keine Winkelanalogie dem äußeren Habitus nach erkennbar ist, hin-

¹ Hinsichtlich der Aufstellung des Baryts schließe ich mich dem Lehrbuch von DANA an; der in Fig. 1 dargestellte Metanhydritkristall müßte um die c -Achse im Betrage 90° gedreht werden, um Analogie zu dieser Aufstellung des Baryts zu erzielen.

weghelfen. Weit besser als das HAUSMANN'sche Verfahren erscheint mir das hier befolgte, die zu prüfenden Substanzen unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen herzustellen und ohne Zuhilfenahme hypothetischer Formen den Habitus der einen Kristallart mit dem der anderen zu vergleichen.

Schließlich möge hier noch die Vermutung Platz finden, daß die Anhydritkristalle von Santorin vielleicht mit unserem Metanhydrit identisch sind. Leider sind diese durch K. v. FRITSCH aufgefundenen und durch HESSENBERG (Min. Notizen No. 10. Abh. d. Senckenb. naturforsch. Ges. 8. Frankfurt a. M. 1871) genauer beschriebenen Kristalle nicht von meßbaren natürlichen Flächen umgrenzt, so daß man auf Spaltstücke bei der Untersuchung angewiesen ist; jedoch vermute ich wegen des abnormen Verhaltens der Santoriner Anhydritvarietät gegenüber einer Erhitzung, sowie deshalb weil ihre Bildungsweise unter den natürlichen Vorkommen noch am ehesten der Erzeugungsweise des Metanhydrit nahekommt, die Übereinstimmung beider Varietäten. Denn im Gegensatz zu den gewöhnlichen sedimentären Vorkommen des Anhydrit ist dasjenige von Santorin ebenso wie das seltene Vorkommen von Anhydrit auf Vesuvlaven ziemlich hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen, wie sie in unserem Fall durch die siedende konzentrierte Schwefelsäure hervorgebracht waren.

Das Unterscheidungsmerkmal der bei höheren Temperaturen gebildeten CaSO_4 -Varietäten von den sedimentären besteht darin, daß letztere, also die gewöhnlichen Varietäten beim Erhitzen längs den Flächen der vollkommensten Spaltbarkeit einen perlmutter- oder metallähnlichen Glanz annehmen, daß hingegen die ersteren, also die von Santorin stammenden sowie die von mir als „Metanhydrit“ bezeichneten, nichts von einer derartigen Veränderung erkennen lassen¹. HESSENBERG

¹ Bei besonders starkem Erhitzen werden die Metanhydritkristalle milchigweiß und zwar vorzugsweise die nicht vollkommen farblosen; es war bei der Darstellung, welche in einem lange andauernden Abdampfen bestehen mußte (wenn die Kristalle nicht gar zu klein bleiben sollten) unvermeidlich, daß durch die Zersetzungsprodukte organischer Stoffe sich die Schwefelsäure bräunte und diese Bräunung übertrug sich auf manche Kristalle in ziemlich hohem Maße, solche Exemplare verloren beim Glühen

schildert das Verhalten der von Santorin stammenden Kristalle mit den Worten: „Diese Kristalle allein verändern sich beim Erhitzen nicht im geringsten, und da sie mit allem äußerlichen Anschein eines Sublimationsproduktes in Einschlüssen des neuen Lavastroms von Aphroëssa gefunden worden, also schon einmal erhitzt gewesen waren, ohne doch zugefressen jenen Perlmutterglanz auf ihren Durchgängen zu zeigen, so kann man auch nicht erwarten, ihn bei der künstlichen Nacherhitzung auftreten zu sehen“ (l. c. p. 7 des Sep.-Abdrucks). Leider scheinen die von SCACCHI beschriebenen Anhydritkristalle aus der Umgegend des Vesuv (vergl. J. ROTH, Der Vesuv und die Umgegend von Neapel. p. 322 u. 364) hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen nicht untersucht zu sein, so daß nicht bestimmt gesagt werden kann, ob auch bei diesen das Verhalten ein solches ist wie es HESSENBERG von denen aus Santorin beschreibt und wie ich es an den künstlich dargestellten vollkommen bestätigen kann.

zwar die Braunfärbung, wurden aber vollkommen milchig und undurchsichtig weiß. Es erscheint daher kaum zweifelhaft, daß bei reineren Exemplaren die Erlangung der milchartigen durchscheinenden Nuance mit einer nicht mehr direkt sichtbaren Spur des Fremdkörpers zusammenhing.

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: 1907

Band/Volume: [1907](#)

Autor(en)/Author(s): Sommerfeldt Ernst

Artikel/Article: [Zur Frage nach der Isomorphie des Calciumsulfats mit Baryt und Cölestin. 139-146](#)