

Zur Kenntniss der Carbonate.

Die Dimorphie des kohlensauren Kalkes.

I. Teil.

Von

Hans Leitmeier in Wien.

Einleitung.

Es liegt nicht im Zweck dieser Arbeit, auf die Literatur der zahlreichen Versuche, die Bildungsbedingungen der beiden kristallographisch verschiedenen Modifikationen des Calciumcarbonats experimentell zu ermitteln, einzugehen. In den klassisch ausgeführten Arbeiten H. VATER'S¹ ist die gesamte Literatur über dieses interessante und schwierige Gebiet erschöpfend zusammengestellt und behandelt worden. Das, was aus allen diesen Arbeiten resultiert, ist, daß wir Aragonitbildung kennen: 1. aus heißem Wasser und 2. durch Beimengung isomorpher Carbonate, z. B. des Strontiumcarbonats².

Das Strontiumcarbonat wirkt aber nicht als eigentlicher Lösungsgenosse, wie ja doch alle isomorphen Beimengungen aus dem Bereiche des strengen Begriffes Lösungsgenosse auszuschalten wären. Lösungsgenossen sucht man niemals in der gebildeten Substanz selbst, wie dies bei den isomorphen Beimengungen der Fall zu sein pflegt. Lösungsgenossen sind diejenigen Substanzen, welche eine ganz bestimmte, für jede

¹ H. VATER, Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des kohlensauren Kalkes. Zeitschr. f. Krist. 1. 1893. p. 21; 2. 1894. p. 22; 3. 1895. p. 24 u. s. f.

² Letzteres ist allerdings noch nicht absolut sichergestellt.

Substanz eigentümliche Wirkung ausüben, deren Natur wir noch nicht kennen und die den katalytischen Prozessen vergleichbar sein dürften.

Dies sind die hauptsächlichen Bedingungen, die die Aragonitbildung, wie wir sie in der Natur finden, bewirkt haben können. Alle anderen Aragonitbildungen waren nur scheinbare, wie H. VATER unwiderleglich gezeigt hat. Doch sind die bisher angeführten Bildungsweisen nicht die einzigen, die in der Natur wirksam sind. Vor allem liefert das Vorkommen in den Erzbergwerken ein gutes Beispiel. Es gibt Erzbergwerke, in denen man die Bildung des Aragonits geradezu verfolgen kann. So z. B. die „Eisenblüte“ genannte Aragonitbildung der Erzberge zu Eisenerz in Obersteiermark und Hüttenberg in Kärnten. Es müssen da ganz andere Faktoren wirksam sein, denn erstens ist Aragonitbildung durch höhere Temperatur dort nicht möglich, dann kennen wir vom Erzberge kein einziges strontiumhaltiges Mineral. Es ist ferner auch nicht von der Hand zu weisen, daß ein anderes isomorphes Carbonat die Stelle des Strontianites vertreten könnte, z. B. der Witherit, das Baryumcarbonat. Aber auch dieser ist der Erzlagerstätte der beiden Erzberge völlig fremd.

Diesen und ähnliche Gedanken hat F. CORNU (in Leoben) aufgegriffen und die Sache des näheren untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist eine leider äußerst wenig bekannte Arbeit, die in der Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen¹ veröffentlicht ist. Ich halte es daher für nötig, das Wichtigste aus dieser Arbeit hier mitzuteilen.

CORNU erwähnt, daß gewöhnlich dort, wo größere Erzmassen in den Gängen der obersteirischen Grubenbaue (Zeiring, Flatschach, Veitsch, Radmer u. a.) sich befinden, auch der Aragonit vorkommt. Im tauben Gesteine hingegen trifft man gewöhnlich den Calcit, ein Umstand, auf den CORNU durch REDLICH aufmerksam gemacht wurde. Nach CORNU's Beobachtung schien nun die Bildung des Aragonits von dem Kupfer- oder

¹ F. CORNU, Über die Bildungsbedingungen von Aragonit- und Kalksinter in den alten Grubenbauen der obersteirischen Erzbergwerke. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen. No. 49. 45. Dezember 1907.

dem Eisengehalte der Erze abhängig zu sein. Aber auch den Gehalt an Magnesiumcarbonat in den Sideriten und Ankeriten und den Breuneritbildungen hat er berücksichtigt. Frisch gefällter, in Sodawasser gelöster kohlensaurer Kalk wurde durch 3 Monate der Verdunstung überlassen. Als Lösungsgenossen wurden Magnesiumsulfat, Magnesiumcarbonat, basisches Kupfercarbonat, Kupfersulfat und Eisencarbonat verwendet. Bei der Untersuchung des ausgeschiedenen Calciumcarbonats war überall rhomboedrischer kohlensaurer Kalk gebildet worden, nur dort, wo Magnesiumsulfat als Lösungsgenosse zugesetzt war, hatte sich die rhombische Modifikation, also der Aragonit gebildet. Zugleich hatte sich Gips in feinen Nadelchen ausgeschieden. Um jeder Unsicherheit aus dem Wege zu gehen, hat CORNU die so erhaltenen Aragonite H. VATER zur Prüfung übersandt, der sie auch als unzweifelhafte Aragonite erkannt hatte. Das Vorkommen von Epsomit auf Erzgängen infolge der Verwitterung der Kiese ist eine bekannte Tatsache. Soweit die Ausführungen CORNU's.

Dadurch ist sicher ein Teil der Aragonitbildungen, die mit den bisherigen genetischen Erfahrungen nicht übereinstimmen wollten, aufgeklärt. Aber gewiß wird dadurch noch manches Vorkommen im Unklaren bleiben. Ich möchte nur an die sekundäre Aragonitbildung in Spalten und Rissen der meisten Serpentine erinnern. Über deren Bildung herrscht noch das vollste Dunkel, wie denn überhaupt einem so häufig auftretenden Minerale wie dem Aragonit wohl schwerlich eine einheitliche Bildungsweise zukommen wird. — Es wird an späterer Stelle eine Aufzählung und teilweise Beschreibung von Vorkommen gegeben werden, deren Auftreten durch Magnesiumsulfat als Lösungsgenosse bedingt sein dürfte.

Durch meinen verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. DOELTER und meinen Freund F. CORNU wurde mir die Anregung zuteil, diese Verhältnisse näher zu untersuchen und mit einzelnen Abstufungen, Mischungsverhältnissen, verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Lösungsgenossen zu arbeiten. Ich werde dieses Arbeitsgebiet aber noch weiter ausdehnen und die gesamten Bildungsbedingungen dieser dimorphen Substanz studieren, und dabei womöglichst versuchen, die Bildungsweise in der Natur nachzuahmen.

Versuche.

Zuerst stellte ich Versuche mit den beiden Substanzen Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid an. Es sind dies zwei in Lösung stark dissoziierte Salze, wie ja die Wirkung der Lösungsgenossen mit der Dissoziation in Zusammenhang steht.

Zu meinen Experimenten verwendete ich möglichst reines, künstlich dargestelltes Calciumcarbonat (das Calciumcarbonat der Natur ist niemals ganz rein). Durch Einleiten von Kohlensäure, die in mehreren Waschapparaten vollständig gereinigt worden war, stellte ich eine kohlensaure Lösung des Calciumcarbonats dar. Durch Verdünnen dieser Lösung gelang es mir, eine Normallösung von 1 g CaCO_3 in 1000 ccm $\text{H}_2\text{O} + n\text{CO}_2$ darzustellen, wie ich durch quantitative Analyse bestimmte.

Diese Flüssigkeit wurde nun in Kochkolben mit sehr engem Halse gegeben, damit die Verdunstung möglichst langsam vor sich gehe. Zu je 100 ccm dieser Flüssigkeit wurden nun verschiedene Mengen der beiden Lösungsgenossen hinzugefügt und diese bei verschiedenen Temperaturen aufgestellt. Als Temperaturen wurden drei solche gewählt, die mit wirklichen, in der Natur vorkommenden einigermaßen im Einklang standen. Die niederste betrug 2°C , die mittlere 10°C , die höchste 20°C . Es sind dies die Temperaturen des Wassers im Winter und Sommer und beiläufig die mittlere Jahrestemperatur. Es war, da ich nur einfache Mittel anwandte, nicht möglich, die Temperaturen vollständig konstant zu halten. So trat ein Schwanken um beiläufig je 1°C nach beiden Richtungen ein. Auch in der Natur tritt ja im allgemeinen ein noch viel bedeutenderes Schwanken der Temperatur auf, das teils ein regelmäßig wiederkehrendes (Tag und Nacht), teils ein unregelmäßiges ist.

Das Einbringen der Lösungsgenossen wurde auf folgende Weise ausgeführt. In genau abgewogenen Mengen wurde das Magnesiumsulfat bzw. Magnesiumchlorid in einer größeren abgemessenen Menge des kohlensäurehaltigen Wassers, das auf 1000 cm^3 1 g CaCO_3 enthielt, aufgelöst, so daß eine in Beziehung auf die Magnesiumsalze sehr verdünnte Lösung hergestellt worden war. Mittels einer Bürette wurde dann

die gewünschte Menge Magnesiumchlorid oder -sulfat in seiner Lösung in den Kochkolben gegeben und die auf 100 cm³ fehlende Menge der kohlensäurehaltigen Lösung des Calciumcarbonats mittels einer anderen Bürette zugeführt. Der so gemachte Fehler ist bei der geringen Konzentration der verwendeten Lösungen sehr klein und kommt wohl kaum in Betracht.

Im folgenden sollen nun die Mischungsverhältnisse und die Resultate der Versuche wiedergegeben werden:

I. Bei niederer Temperatur.

1. a) 0,1 g CaCO₃ in 100 g H₂O + 0,001 g MgSO₄ · 7H₂O.

Nach einem Monat war eine dünne Kruste kleiner Kalkspatrhomboederchen erhalten worden. Nach 3 Monaten ist die Kruste viel dicker geworden und es ist aus der Flüssigkeit fast alles Calciumcarbonat ausgeschieden worden, wie ich mich durch Ausfällen mit Ammoniumoxalat überzeugen konnte. Die Kruste sank beim Berühren sofort unter und löste sich u. d. M. als feine, zum größten Teile recht unregelmäßige Rhomboederchen auf. Das Rhomboeder ist vorwiegend das Grundrhomboeder, nur selten scheint noch eine zweite nicht näher bestimmbare Fläche hinzuzutreten.

Von Aragonit war nicht die geringste Spur zu entdecken. Die Kristalle wurden vermitteltst der MEIGEN'schen Reaktion geprüft, es trat aber ausschließlich Calcitreaktion ein. Die Prüfung mittels der LEMBERG'schen Reaktion (Erhitzen in Eisenchloridlösung) ergab vollständige Anfärbung bei nur ganz geringem Erhitzen, woraus geschlossen werden kann, daß keine Dolomitbildung eingetreten war.

b) 0,1 g CaCO₃ in 100 ccm H₂O + 0,001 g MgCl₂ · 6H₂O.

Das Resultat glich vollständig dem mit MgSO₄.

2. a) 0,1 g CaCO₃ in 100 ccm H₂O + 0,005 g MgSO₄ · 7H₂O.

Auch hier hatte sich nur Calcit gebildet. Die Rhomboeder, die auch hier wieder Grundrhomboeder waren, waren bedeutend größer, als beim vorhergehenden Versuch.

2. b) 0,1 g CaCO₃ in 100 ccm H₂O + 0,005 g MgCl₂ · 6H₂O.

Wiederum ganz dasselbe Resultat. Es hatte sich keine Spur Aragonit gebildet.

3. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,01 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,01 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 4. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,05 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,05 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bei diesen vier weiteren Versuchen war kein anderes Resultat zu verzeichnen. Die Rhomboeder waren sehr schlecht ausgebildet und schienen das Grundrhomboeder zu sein. Nirgends war eine Spur von Aragonitbildung zu sehen.

5. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Hier waren neben ein Grundrhomboeder auch noch steilere getreten. Da die Kristalle ziemlich schlecht ausgebildet waren, so waren die Messungen im Mikroskope nicht genauer durchzuführen. Als Resultat erhielt ich Werte zwischen 37° und 51° . Also kann von einer einheitlichen Ausbildung nicht die Rede sein.

Der Formenreichtum ist ein mannigfaltiger, es treten Skalenoederflächen und auch Prismenflächen auf, auch die Endfläche, die VATER¹ bei der Auskristallisierung des in Kohlensäure aufgelösten Doppelspates erhielt, war vertreten. Gewöhnlich ist aber auch hier die Hauptform das Grundrhomboeder.

Ziemlich selten beobachtet man an den Flächen des Grundrhomboeders Ätzfiguren in Form kleiner, spitzwinkliger, gleichschenkeliger Dreiecke, wie diese ja an natürlichen Kristallen bekannt sind.

Weder von Aragonit- noch Dolomitbildung war hier eine Spur zu sehen.

Man sieht also daraus, daß der Zusatz der beiden Lösungsgenossen Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid zu der Lösung von kohlensaurem Kalke bei niederen Temperaturen auf das Kristallsystem nicht einwirkt, sondern daß nur der Kristallhabitus einer Änderung unterliegt. Bei niederer Temperatur wird sich also aus kalkreichen Wässern auch bei Gegenwart von stärker dissoziierten Magnesiumsalzen nur das rhomboedrische Car-

¹ VATER, Zeitschr. f. Krist. u. Min. 21. 1893. p. 441.

bonat bilden. Diese Wirkungslosigkeit kann auch darin ihre Erklärung finden, daß bei so niederen Temperaturen weit geringere Dissoziation eintritt.

II. Bei mittlerer Temperatur 10° C.

1. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,001 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,001 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Auch hier bildete sich nicht die Spur von Aragonit. Die Calcit rhomboederchen erlangen hier noch bedeutendere Dimensionen, und da sie hier besser ausgebildet waren, so konnten sie u. d. M. besser bestimmt werden. Es wurde jeder dreimal gemessen und daraus das Mittel genommen. Im ganzen wurden 25 Kristalle gemessen. Der Mittelwert für den spitzen Winkel dieser 25 gemessenen Kristalle liegt zwischen 45 und 46° sehr nahe bei 45°, so daß man also 45° als den Rhomboederwinkel dieser Kristalle angeben kann (resp. 135°). Es ist also das $-\frac{1}{2}\text{R}$ eine der in der Natur am häufigsten zu beobachtenden Formen. Kombinationen sind verhältnismäßig selten. Dieses und das Grundrhomboeder herrschen vor. Auch hier gab die MEIGEN'sche Reaktion fast gar keine Färbung.

2. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,005 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Hier nun begann die Aragonitbildung. Es war endlich die Kruste nach 3 Monaten so dick geworden, daß sie beim Schütteln des Kochkolbens zu Boden fiel. Die Untersuchung u. d. M. zeigte, daß sich auch hier fast ausschließlich Calcit in Form von vorwiegend Grundrhomboedern gebildet hatte, daß daneben sich aber büschelförmige, aus feinen Nadeln bestehende Aggregate ausgeschieden hatten. Nur aus dem Verhalten gegen die MEIGEN'sche Reaktion konnte man hier auf Aragonit schließen. Die Nadelchen waren hier viel zu fein, als daß man eine optische Untersuchung hätte vornehmen können.

Zur Trennung mittels des spezifischen Gewichts war zu wenig Aragonit gebildet worden und die einzelnen Büscheln auch viel zu klein und feinfaserig. — Die Bildung scheint so erfolgt zu sein, daß sich zuerst Calcit abgesetzt hat und dann erst der Aragonit, denn die Aragonitnadelchen sitzen gewöhnlich an den Rhomboederflächen auf.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,005 g $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Bei diesem Versuche war im Verhältnis zu den Absätzen bei 2 a mehr Aragonit gebildet worden. Und dieses Plus läßt sich dann noch bei der nächsten Stufe erkennen, dann verschwindet es aber. Auch hier war die Probe nur vermittels der MEIGEN-schen Reaktion zu bestimmen. Dolomit hatte sich bei keinem der beiden Magnesiumsalze gebildet.

3. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,01 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,01 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Hier trat der Aragonit schon etwas mehr in den Vordergrund und füllte nicht nur die Spalten zwischen den einzelnen Rhomboedern aus, sondern schien sich gleichzeitig mit ihm gebildet zu haben und beeinflusste ihn auch in seiner Gestalt. Noch aber war Calcit vorherrschend. Als hier die LEMBERG'sche Probe mit Eisenchlorid gemacht wurde, färbten sich einige ganz kleine feine Schüppchen nicht oder nur ungemein schwach an. Es ist möglich, daß sich hier Dolomit gebildet hat.

4. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,05 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,05 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nach dreimonatigem Stehen war der Aragonitreichtum ein weit größerer.

Die Aragonite waren hier nicht mehr bloß Nadeln und büschelförmige Gebilde, sondern es kamen auch schon ab und zu feine Kriställchen, die aber nicht deutlich terminal begrenzt waren. Eine Differenz in der Wirkung der beiden Lösungsgenossen war kaum mehr sichtbar. Die von dem Eisenchlorid nicht angefärbten Kriställchen waren hier etwas reichlicher vorhanden und zeigten teilweise kristallographische Begrenzung, so daß man die für den Dolomit recht charakteristischen verzerrten Rhomboeder einigermaßen erkennen konnte.

5. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bei diesen Versuchen hatte sich Aragonit bei beiden Magnesiumsalzen reichlicher gebildet als Calcit. Ein Unterschied war hier bezüglich der Wirksamkeit des MgSO_4 und MgCl_2

absolut nicht mehr in dem Sinne, wie bei 2 und 3 zu sehen, sondern es hatte im Gegenteil fast den Anschein, als sollte das Sulfat ein reichlicheres Auskristallisieren als Aragonit bewirkt haben, als das Chlorid. Die Kriställchen waren hier etwas größer und die einzelnen Büscheln dicker. Kriställchen mit terminaler Begrenzung waren auch hier nicht zu sehen.

Das Vorkommen von Dolomit konnte schon in weit reichlicherer Menge konstatiert werden, auch waren hier die für den Dolomit so sehr charakteristischen Hahnenkammformen entwickelt. Durch die LEMBERG'sche Reaktion lassen sie sich deutlich von den Calcit- und Aragonitbildungen trennen. Der Aragonit und Calcit sind ja auch in heißen Eisenchlorid-solutionen so leicht löslich, daß der Aragonit, der ja in so kleinen Kriställchen entwickelt war, fast vollständig resorbiert, der Calcit aber seiner äußeren Form gänzlich beraubt wurde. Der Dolomit, der fast vollständig farblos bleibt, hebt sich nicht allein dadurch von dem dunkelgelbbraun gefärbten Calcit ab, sondern auch dadurch, daß er fast gar nicht angegriffen wird und seine äußere Form vollständig erhalten bleibt.

Daraus ergibt sich, daß bei Gegenwart der beiden Salze bei etwas höherer Temperatur sich das Calciumcarbonat in beiden Modifikationen, in der rhombischen und in der rhomboedrischen, absetzt, und daß, je mehr von diesen Lösungsgenossen zugesetzt wird, um so mehr rhombisches Kalkcarbonat auftritt.

III. Bei höherer Temperatur.

1. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,001 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Hier war die Aragonitbildung bereits in den allerersten Phasen eingetreten, ganz winzig kleine Nadelchen fanden sich zwischen den Calcitkristallen. Die Calcite waren größtenteils in Grundrhomboedern entwickelt und zeigten geringe Neigung zu Kombinationen.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,001 $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Es war deutlich zu sehen, daß in so geringen Spuren das Magnesiumchlorid als Lösungsgenosse stärker wirkt als das Magnesiumsulfat, denn es machte sich ein immerhin be-

merkbares Plus in der Ausscheidungsmenge der Aragonitbildungen bemerkbar. Die Kristallformen des Calcits waren dieselben wie beim Zusatze des Sulfates.

2. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0,005$ g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Aragonitmenge war hier bereits eine bedeutend größere und der Unterschied gegenüber dem gleichen Mischungsverhältnis bei niederer Temperatur war ein ganz merkbarer. Der Calcit war in den mannigfachsten Formen auskristallisiert, neben dem Grundrhomboeder und $-\frac{1}{2}\text{R}$ fanden sich noch ein Skalenoeder, das Prisma in Kombination mit einem Rhomboeder säuliger Entwicklung. Dann waren noch einige Kombinationen z. B. Skalenoeder mit Rhomboeder vorhanden. Sie alle traten aber an Größe gegen das für sich allein auskristallisierte Grundrhomboeder zurück. Es war hier die größte Mannigfaltigkeit an Formen zu finden, wie sie sonst bei keinem der von mir angestellten Versuche zu beobachten war.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0,005$ g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Auch hier war reichlicher Aragonit gebildet worden, als unter den gleichen Umständen bei mittlerer Temperatur. Der Unterschied, der bei 1a und 1b im Mengenverhältnisse der rhombischen Ausscheidungen zu konstatieren war, trat hier etwas zurück. Die Formen des Calcits waren weniger mannigfaltig als die eben beschriebenen.

3. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0,01$ g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0,01$ g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Aragonitmengen waren hier bedeutendere als früher; ein Unterschied bezüglich der Wirksamkeit des Sulfats und Chlorids war hier nicht zu finden. Dolomit hatte sich auch in ganz kleinen feinen Partien ausgeschieden. Auch wurden einige ganz feine Nadelchen gefunden, die deutlich schief auslöschten und dem Aussehen nach Gipsnadelchen gewesen sein dürften.

4. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0,05$ g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0,05$ g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bei beiden war sowohl Aragonit- wie Dolomitbildung ganz bedeutend vorgeschritten. Die Aragonitkristalle zeigten ab und zu deutliche kristallographische Begrenzungsformen.

5. a) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
b) 0,1 g CaCO_3 in 100 ccm H_2O + 0,1 g $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Aragonitbildung erschien hier beim Sulfat reichlicher als beim Chlorid, ein Umstand, der mir schon bei Anwendung derselben Konzentration bei der mittleren Temperatur von 10° aufgefallen war. Die kristallographische Entwicklung der Nadelchen war dieselbe wie bei der mittleren Temperatur.

Der Dolomit war hier auch ziemlich reichlich gebildet worden und die verzerrten Rhomboeder dieses Minerals fanden sich überall zwischen den Calciten. Die Calcite zeigten als Kristallform hauptsächlich das Grundrhomboeder. Hier, wo die Aragonitmenge im allgemeinen die Menge des Calcits bedeutend übertraf und dieser letztere auch noch mit Dolomit untermischt war, waren die Calcitkristalle in der Regel schlecht ausgebildet. Bei allen bisher angeführten Versuchen waren an den Calciten ab und zu Rhomboederflächen mit den früher erwähnten Ätzfiguren zu sehen. Die Sicherstellung des Dolomits erfolgte hier neben der LEMBERG'schen Reaktion auch durch Lösen in Salzsäure. Sehr langsam wurde äußerst verdünnte Salzsäure zugesetzt, die allmählich durch weniger stark verdünnte verstärkt wurde. Da gab es nun eine bestimmte Konzentration der Salzpaare, bei der der Calcit und der Aragonit angegriffen und allmählich aufgelöst wurde, während der Dolomit fast unversehrt blieb. Calcit und Aragonit lösen sich hier gleichzeitig, obwohl dies sonst nicht der Fall zu sein pflegt. Hier jedoch ist dieses Verhalten durch die Ausbildungsform des Aragonites in feine Nadelchen bedingt, die der Säure eine größere Angriffsfläche bieten.

Da hier der Niederschlag ein reichlicher war und doch schon verhältnismäßig größere Mengen Aragonit gebildet worden waren, wurde, um ein ganz sicheres Kriterium für die wahre Aragonitnatur dieser Bildungen zu erhalten, eine Trennung der verschiedenen Modifikationen nach dem spezifischen Gewichte durch die Schwebemethode in schweren Flüssigkeiten versucht.

Aragonit und Dolomit haben annähernd das gleiche spezifische Gewicht = 2,95, Calcit = 2,72.

Die Krusten, die sich in den beiden Kochflaschen gebildet hatten (die eine mit $MgSO_4$, die andere mit $MgCl_2$), wurden auf Filtrierpapier gebracht.

Der Niederschlag wurde mit warmem Wasser mehrmals gewaschen, hierauf an der Luft getrocknet und nun zur Entfernung der Luft in absoluten Alkohol gegeben. Als sich nach Einführung des so behandelten Materials in die schwere Lösung immer noch Luftbläschen, dem Materiale anhaftend, zeigten, wurden die Carbonate mehrere Tage in Benzol liegen gelassen, wodurch fast alle Luft entfernt worden war. Als schwere Lösung wurde Methylenjodid mit Benzol verdünnt angewendet. Es gelang nun wohl eine teilweise Trennung der Calcit- und Dolomitkriställchen. Die Aragonitnadelchen blieben aber beiden Carbonaten anhaften. Die Untersuchung gestaltete sich insofern schwierig, als nur durch mikroskopische Untersuchung die Natur der Bodenkörperchen und der oben gebliebenen Kriställchen ermittelt werden konnte. Die Trennung mittels des spezifischen Gewichtes hatte also bezüglich des Aragonits zu keinem sicheren Resultate geführt. Es wäre ja nun möglich, daß diese Kristalle ein anderes Mineral, vielleicht ein Calcium-Magnesiumcarbonat, wären, das dem Dolomit nahe steht oder selbst Dolomit ist, wie es LINCK¹ in Jena in allerneuester Zeit gefunden hat. Wäre es dies, so müßten die Kristalle rhomboedrisch sein, da wir eine rhombische Modifikation eines Dolomits oder dolomitähnlichen Minerals nicht kennen.

Leider war es nicht möglich, auch bei Anwendung von Ölimersionen sichere optische Eigenschaften ermitteln zu können, da die einzelnen Nadelchen zu klein waren. — Jedenfalls aber sind die von mir gefundenen und die bei CORNU'S Versuch erhaltenen Produkte identisch. Letztere bezeichneten sowohl CORNU als auch H. VATER nach genauer Prüfung als Aragonit.

Sicherheit hätte nur eine chemische Analyse der Nadelchen gegeben, aber eine solche konnte nicht angewendet werden, da eine Trennung auf keine Weise möglich war.

¹ G. LINCK, Über die Entstehung der Dolomite. Vortrag gehalten am 5. Mai 1909 in der Deutschen geologischen Gesellschaft zu Berlin.

Daß es sich nicht um ein wasserhaltiges Magnesiumcarbonat handelt, fand ich durch annähernde Bestimmung der Brechungsquotienten, die alle über 1,53 liegen. Magnesiumcarbonattrihydrat¹, das sich in diesem Falle allein gebildet haben kann, hat alle drei Brechungsquotienten unter 1,53.

Die Aragonitbildung war also bei höherer Temperatur um immerhin merkbare Mengen reichlicher als bei mittlerer (10° C) und niedriger (2° C). Es sollten hier ja nur die Verhältnisse in der Natur nachgeahmt werden, daher kamen vorläufig keine höheren Temperaturen zur Anwendung.

Die einzelnen Lösungen wurden nun 3 weitere Monate stehen gelassen. Die bei niedriger Temperatur aufgestellten wurden fortwährend beobachtet. Da die Jahreszeit vorschritt und es allmählich wärmer wurde, so konnte annähernd der Punkt bestimmt werden, wo Aragonitbildung eintrat. In den beiden am stärksten konzentrierten Lösungen, worin die Menge der Lösungsgenossen 0,05 und 0,1 betrug, trat bei ca. 5,5° nach 1½ Monaten gleichzeitig die Bildung der Aragonitnadelchen ein. Erst bei 8° nach 2½ Monaten begann in den allergeringsten Spuren die Bildung von Aragonit bei 0,01 g MgSO₄ und Mg Cl. Bei den beiden anderen Versuchen kam überhaupt keine Aragonitbildung mehr zustande, denn nach ca. 6 Monaten, vom Tage des Aufstellens an, war aller kohlen-saure Kalk als Calcit auskristallisiert. Als sie dann im Mai und Juni bei noch höheren Temperaturen stehen blieben, da trat keine weitere Aragonitbildung ein, aber in beiden Kochkolben, wo die größten Mengen von Lösungsgenossen zugesetzt worden waren, war Dolomitbildung eingetreten, und diese nahm, je länger die Kolben stehen gelassen worden waren, bedeutend zu. Dasselbe geschah in den schon ursprünglich bei höheren Temperaturen aufgestellten Kolben.

Resultat der Versuche.

Ich fand also, daß bei Gegenwart der beiden Substanzen Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid als Lösungsgenossen aus kohlen-saurer Lösung Calciumcarbonat auch in der rhom-

¹ Man vergleiche über die Bildungsbedingungen der wasserhaltigen Magnesiicarbonat: LEITMEIER, Die Absätze des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark. Zeitschr. f. Krist. 1909. 47. 104 ff.

bischen Form sich zu bilden vermag. Höhere Temperatur begünstigt die Bildung des rhombischen Carbonats. Je mehr man von den beiden Lösungsgenossen mitgibt, um so reichlicher ist die Aragonitbildung. Es gelang mir bisher nicht, alles Carbonat als Aragonit auskristallisieren zu lassen. Wahrscheinlich sind da noch bedeutend größere Mengen von Lösungsgenossen nötig, oder es spielen noch andere Umstände, vielleicht Zeit und Druck, mit. Unterhalb bestimmter Temperaturen und Konzentrationsgrade bleiben die Lösungsgenossen wirkungslos.

Dolomit bildet sich bei Einwirkung von ziemlich reichlichen Mengen von dissoziierten Magnesiumsalzen auf Calcit, so wie man es für die Dolomitbildung in der Natur z. T. annehmen kann. Diese Bildung geht allmählich vor sich und braucht ziemliche Zeit.

Die Kristallform des Calcits wird durch die Gegenwart von Salzen beeinflusst. Diese Beeinflussung ist bei höheren Temperaturen eine reichlichere als bei niederen. Interessant ist die Beobachtung, daß bei geringeren Mengen von Lösungsgenossen, wo die gebildeten Aragonitmengen geringe waren, diese Beeinflussung am stärksten war.

Schwellenwert.

H. VATER¹ hat diesen Ausdruck aus der WUNDT'schen Psychologie für die Wirkung der Lösungsgenossen herübergenommen. Die Lösungsgenossen üben eine Wirkung auf die sich bildenden Kristalle aus, die eine kleinere oder größere sein kann. Vermöge des Einflusses, die das gelöste dissoziierte Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid auf das auskristallisierende Calciumcarbonat ausübt, wird dieses eine andere Kristallgestalt annehmen, als es unbeeinflusst, ohne Zusatz von Lösungsgenossen angenommen haben würde. Durch Änderung der Konzentration und in ähnlicher Weise durch Änderung der Temperatur und wohl auch des Druckes wird nun auch die Veränderung im Kristallhabitus oder in der

¹ H. VATER, Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Calciumcarbonates. VI. Teil. Schwellenwert und Höhenwert der Lösungsgenossen bei ihrem Einflusse auf die Kristallisation. Zeitschr. f. Krist. u. Min. 30. 1899. p. 295.

Kristallform überhaupt anders sein, als sie es bei geringerer oder größerer Konzentration gewesen wäre. Und da wird nun ein Punkt zu finden sein, wie deutlich auch aus den von mir angestellten Versuchen hervorgeht, wo eine gewisse Menge der Lösungsgenossen zugesetzt werden muß, um die erste allergeringste (natürlich nur zwischen zwei Grenzwerten bestimmbare) erkennbare Änderung zu bewirken. Dem entspricht natürlich für jede Konzentration eine Temperatur, für jede Temperatur eine Konzentration, wie wir ja in unserem Falle Temperaturen gefunden, wo bis jetzt überhaupt keine Wirkung erzielt werden konnte. Im vorliegenden Falle wird es also eine Menge der Lösungsgenossen geben, bei dem die ersten wahrnehmbaren Spuren der Aragonitbildung eintreten. Dieser Wert ist der, den VATER als Schwellenwert bezeichnete. Alle niederen liegen unter dem Schwellenwerte.

Es ist nun der Versuch zu machen, diese Erscheinungen auch auf physikalisch-chemischem Gebiete zu studieren. Die Vorgänge, die ein Auskristallisieren in einem ganz anderen Kristallsystem bewirken, müssen doch z. T. andere oder zum mindesten viel umgreifendere sein, als diejenigen, die nur Änderung des Kristallhabitus bewirken. VATER hat in seinen Arbeiten hauptsächlich nur letztere Änderungen studiert. Nach den Ergebnissen der physikalischen Chemie scheinen hier die Verhältnisse, die durch die Oberflächenenergie, durch die Oberflächenspannung, die an der Trennungsfläche zwischen festen und flüssigen Körpern herrscht, eine Rolle zu spielen. Es würde wechselnden Konzentrationen eine wechselnde Oberflächenspannung entsprechen. Dieses Sinken unter den Schwellenwert nach VATER wäre somit eine durch geringe Konzentration so geringe Änderung in der Oberflächenspannung, daß überhaupt keine Änderung eintritt, die also praktisch wirksam ist, die aber nur erhöht zu werden braucht durch Erhöhung der Konzentration, um eine Veränderung hervorzurufen, also gewissermaßen passiv wirksam ist. Es wäre dies also die chemisch-physikalische Erklärung der VATER'schen Begriffe aus dem Gebiete der Psychologie, die ja zur Erklärung des Vorganges wenig beitragen, wenn sie auch zur Bezeichnung und Beschreibung des Vorganges als zutreffend anerkannt werden müssen. Die Intensität in der

Änderung der Oberflächenenergie hängt auch von der Temperatur ab, ist also gerade proportioniert der Konzentration und Temperatur, wenn man den Ausdruck Veränderung als einen steigerbaren Begriff ansehen will. —

Eine interessante Beziehung ergibt sich noch aus diesem ja noch unaufgeklärten Verhalten der Kristalle. Schwache Konzentration mancher Salze bewirkt Änderung des Kristallhabitus innerhalb desselben Kristallsystems. Stärkere Konzentration dieser Salze (Lösungsgenossen) bewirkt Änderung auch des Kristallsystems. Hierin liegt ein gewisses Fortschreiten, eine progressive Änderung. Zugleich aber ergibt sich doch ein gewisses Verwandtschaftsverhältnis dieser Systeme untereinander. Es wird sich vielleicht ein gewisses Verwandtschaftsverhältnis derjenigen Systeme ergeben, innerhalb welchen Dimorphie vorkommt. Dies soll natürlich nur als Möglichkeit hingestellt sein.

Über diese Änderungen der Kristallform und deren Wachstumserscheinungen sind die Arbeiten CURIE's¹ wichtig.

Ist nach den bisherigen Resultaten meiner Versuche über die Ursache dieser „Schwellenwerte“ auch nichts Bestimmtes zu sagen, so dürfte doch der Schlüssel zur Lösung der Frage in der Oberflächenspannung zu suchen sein. In der Fortsetzung der Arbeit werde ich ja vielleicht Gelegenheit haben, Näheres berichten zu können.

Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Verhältnisse in der Natur.

G. ROSE², der ausgezeichnete Mineraloge und Naturbeobachter, hat das Vorkommen des Aragonits in der Natur in 8 Gruppen eingeteilt. Diese Einteilung ist so ungemein zutreffend, daß ihr auch heute noch vollste Gültigkeit zukommt.

1. Eingewachsen in Ton mit Gips und Quarz (Bastennes, Mohna u. a.).
2. In Spalten und Höhlungen des Eisenspats, Dolomits und Brauns spats (Iberg, Hüttenberg, Kamsdorf, Alston Moor in Devonshire, Leogang, Herrengrund u. a.). Hierher gehören auch die unter 6

¹ CURIE, Bull. soc. min. 8. 1885. p. 145.

² G. ROSE, Heteromorphe Zustände der kohlensauren Kalkerde. Abh. d. k. Akad. d. Wiss. Berlin. 1856.

in Klüften des Dolomits und Eisenspatz auftretenden Sinterbildungen, wo sie mit Kalkspat wechsellagern und oft die bekannten Eisenblüten bilden (Hüttenberg, Eisenerz).

3. Untergeordnet auf Schwefelgruben in Sizilien.
4. Auf Gängen in Serpentin (Baumgarten in Schlesien, Baudissero in Piemont, Monte Rosa, Kraubath in Steiermark u. a. O.).
5. In Höhlungen neuerer vulkanischer Gesteine, vor allem des Basaltes. Sehr verbreitet z. B. im Böhmischem Mittelgebirge.
6. Die unter 2 einzureihenden Sinterbildungen und Tropfsteine.
7. Als Thermalabsätze von heißen Quellen (Karlsbad).
8. Pseudomorphosen, zu denen der Aragonit Veranlassung gibt, oder die er bildet.

Ich möchte noch hinzufügen:

9. Aragonit als organische Bildungen einer großen Anzahl von Meerestieren, Muscheln und Schnecken.
10. Aragonit als Absatz von Mineralquellen bei gewöhnlichen Temperaturen.

3, 5 und 7 kann man leicht und zwanglos durch Absatz bei hohen Temperaturen erklären.

Die schwierigste Deutung dürfte wohl die unter 4 sein. Hier kommt man mit keiner der bisherigen Erklärungen und auch nicht mit den Schlüssen, die man aus Cornu's und meinen Versuchen ziehen kann. Hier muß entschieden erst ein noch genaueres Studium der Serpentinbildung und der Zusammensetzung dieser Gesteine angestellt werden. Denn hier haben wir zwar reichlich die Magnesia vertreten, aber leicht zersetzbare Magnesiumsalze kennen wir auf Serpentinlagerstätten nicht, wengleich Magnesiumminerale wie Giobertit (kolloider Magnesit) und Hydromagnesit öfter auftreten.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche ergeben aber einen guten Anhaltspunkt für die Vorkommen 2, 8 und 9.

Schon Rose bemerkt, daß die Aragonite der Erzlagerstätten, und diese sind ja unter Punkt 2 und teilweise 6 gemeint, gewöhnlich an Eisenerze, Dolomit und Braunspar gebunden sind. Auf allen Eisenerzlagerstätten finden sich Pyrite und die Umwandlungsprodukte derselben. Tritt nun Magnesia in irgend einer Form hinzu, so ist die Bildung einer Lösung von Magnesiumsulfat schon gegeben und damit auch die Möglichkeit zur Aragonitbildung. Und tatsächlich finden

wir auf zahlreichen Erzlagerstätten, die Aragonit als Begleitminerale führen, diese Bildungsbedingungen vor. Als Beispiele seien hier angeführt:

In Dienten bei Bischofshofen im Salzburgischen kommt Aragonit neben Dolomitkristallen, Pyrit und Magnetkies vor. (Nach K. M. SCHROLL: Grundriß einer Salzburgischen Mineralogie. In MOLL's Jahrbüchern der Berg- und Hüttenkunde. 1. Salzburg 1997).

In Synjako in Bosnien kommen in dem eisernen Hut neben Dolomit Eisenblüte vor, die durch Metalloxyde blau gefärbt sind. (Nach KATZER, Fahlerzlagerstätten Bosniens.)

In Schneeberg bei Sterzing in Tirol kommt der Aragonit zusammen mit Magnetitkies und Breuneritbildungen vor. (Nach eigenen Beobachtungen und nach BECK's Lagerstättenlehre.)

Auf der Grube Himmelfürst und auch ab und zu in anderen Gruben von Freiberg in Sachsen kommen Aragonitsinter, auch hie und da mit Kalkspatsinter wechsellagernd, vor, daneben Pyrit und Dolomit. (Nach FRENZEL, Mineralogisches Lexikon des Königreichs Sachsen. Leipzig 1874.)

In Leogang in Salzburg kommt häufig Aragonit zusammen mit Pyrit und anderen sulfidischen Erzen, daneben Breuneritbildungen und Dolomit vor. (Nach eigenen Beobachtungen und Handstücken aus dem k. k. Hofmineralienkabinett in Wien.)

In Marienberg in Sachsen kommt der Aragonit neben Pyrit, Braunspat, Brauneisenerz und Siderit vor. (Nach Handstücken des k. k. Hofmuseums in Wien.)

In Hüttenberg in Kärnten auf den Sideritlagerstätten des Erzberges ist neben Pyrit und Breunerit und Ankerit der Aragonit zu finden; hier auch als Eisenblüte. (Nach Mitteilungen L. CANAVAL's.)

Vom Erzberge in Steiermark ist dieselbe Paragenesis bekannt, Pyrit, Ankerit, Siderit und Aragonit, dieser hauptsächlich als Eisenblüte. Hier und in Hüttenberg bilden sich die Aragonitsinter noch gegenwärtig.

Schemnitz und Kremnitz in Ungarn mit Braunspat und Kupferkies, auch als Sinter. (Nach Stücken des k. k. Hofmineralienkabinetts.)

Zeiring in Steiermark Aragonit neben Pyrit und Braunspat. Dogačzka im Banat mit Pyrit und Dolomit. (Beides nach Sammelstücken des k. k. Hofmineralienkabinetts.)

In der Veitsch in Steiermark kommt der Aragonit im Magnesit mit Fahlerzen und Kupferkies vor. Daneben wurde auch die Bildung von Espomit durch F. CORNU beobachtet.

Dieselbe Paragenesis, Fahlerze, Kupferkies und Aragonit im Magnesit von Dobschau (nach Mitteilungen K. A. REDLICH'S).

Groß-Kamsdorf bei Saalfeld. Dort kommt strontianfreier Aragonit vor, der Spuren von Magnesia enthält. Daneben Brauneisenerz, Braunkalk, Kupferlasur und Malachit. (Nach E. SCHMID, POGGEND. Annalen. No. 9. 126. 147.)

Radmer in Steiermark ähnlich wie Veitsch mit Kupferkies. (Mitteilung von K. REDLICH.)

In Mies in Böhmen soll neben Zinkblende, Pyrit und Dolomit auch Aragonit gefunden worden sein. (Nach J. GERSTENDÖRFER. Sitz.-Ber. d. math.-naturw. Klasse d. k. k. Akad. d. Wiss. 99. I. 422. 1890.)

Aragonit von Markkirch und Framont. Hier kommt als Seltenheit auf Fahlerzen und Braunspat nebst Brauneisen Aragonit theils in Kristallen, theils als Eisenblüte vor. Dort bildet sich auch der Aragonit heute noch in beiden Formen bei gewöhnlicher Temperatur aus wässerigen Lösungen. Interessant ist das Vorkommen von Framont. Auf der Mine Grise und Mine Jaune findet sich der Aragonit als Auskleidungen von Drusen in eisenhaltigem Ton. Es sind feine, büschelförmig angeordnete, wasserhaltige Kriställchen. Die Mineralfolge ist des öfteren zu beobachten: Roteisenerz, eisenhaltiger Kalk, ockeriger Brauneisenstein; darauf sitzen nun die Aragonitnadeln mit Dolomitkriställchen, die mit Eisenglanzplättchen untermischt sind. (Nach J. STÖBER, Aragonit von Markkirch und Framont. Mitt. d. geol. Landesanst. von Elsaß-Lothringen. 4. Heft. 1894. p. 113.)

In Brixlegg und Schwaz in Nordtirol kommt der Aragonit neben Fahlerz im Dolomit vor, der sehr eisenschüssig ist. Der Aragonit ist öfter durch Kupferoxyd blau gefärbt (sogen. Igloit). Der Aragonit enthält im allgemeinen nur ganz geringe Spuren von Strontium, obwohl doch auf derselben

Lagerstätte ein Strontium-Calciumcarbonat, der Emmonit vorkommt. Auch hier wird wohl nur z. T. Strontiumcarbonat als isomorphe Beimischung die Ausbildung im rhombischen Kristallsystem bewirkt haben, da die Aragonite von Brixlegg fast gar kein Strontium enthalten. Und auch hier ist ebensogut dissoziiertes Magnesiumsulfat als Lösungsgenosse möglich.

Daß sich Aragonit aus sehr verdünnten Lösungen viel häufiger im Dolomit als im Kalkstein bildet, bemerkt SENFT¹.

In allen diesen hier angeführten Fällen finden wir eine Paragenesis, die eine Bildung des Aragonits durch dissoziiertes Magnesiumsalz möglich, ja manchmal sogar wahrscheinlich erscheinen läßt. In allen diesen Fällen handelt es sich um spießige kleine Kristalle, die für die Erzlagerstätten im allgemeinen typisch zu sein pflegen. Bei allen diesen Handstücken und vor allem bei den Vorkommen, die ich selbst Gelegenheit hatte zu beobachten, ist es, wie schon CORNU (REDLICH) angegeben hat, in der That so, daß sich Aragonit womöglich in nächster Nähe der Erze absetzt.

Natürlich gibt es noch eine große Reihe von Vorkommen auf Erzlagerstätten, die mit diesem Hilfsmittel nicht erklärt werden können. So z. B. die allerdings selteneren Aragonitvorkommen auf den Bleiglanzlagerstätten. Doch werde ich auch hierüber Versuche anstellen.

Durch die Wirkung der Lösungsgenossen lassen sich die Wechselbildungen von Aragonit und Calcit, wie sie z. B. in Eisenerz und Hüttenberg beobachtet wurden, leicht erklären. Aus HATLE'S² Beschreibung dieser Wechsellagerung vom steirischen Erzberge, die er Erzbergit nennt, geht hervor, daß der Wechsel der beiden Modifikationen ein äußerst rascher war. Dies läßt sich ganz einfach durch den Wechsel der Jahreszeiten erklären. Zur kalten Zeit waren die Temperaturen unter dem Schwellenwerte und die Lösungsgenossen blieben wirkungslos. Ebenso kann ja auch in der Konzentration der Lösung eine Änderung eingetreten sein, so daß

¹ SENFT, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 13. 1861. p. 316.

² E. HATLE, Fünfter Beitrag zur mineralogischen Topographie der Steiermark (Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum am Joanneum). Mitt. d. Naturw. Ver. f. Steiermark. 1892. p. 294.

auch hier der Gehalt des Lösungsgenossen unter den Schwellenwert sank. Dies wird überhaupt für den Wechsel von Calcit- und Aragonitbildung speziell auf Erzlagerstätten von großer Bedeutung sein. In tieferen Partien, wo auch der Wechsel der Jahreszeiten keine so einschneidende Wirkung oder auch gar keine Temperaturänderung hervorzubringen imstande ist, da werden diese raschen Abwechslungen der einzelnen Modifikationen seltener sein, und wenn sie auftreten, so wird man sich in der Erklärung auf die Änderung in der Zusammensetzung der Mutterlösung, sei es, daß der Lösungsgenosse eine Zeitlang ganz ausfiel, oder aber unter den Schwellenwert sank, beschränken müssen. Hier wird auch der Gasdruck eine Rolle spielen.

Bezüglich des 3. Punktes in der Einteilung von G. Rose kann bemerkt werden, daß auch auf den Schwefellagern durch Magnesiumsalze die Aragonitbildung bedingt werden könnte.

So fand BOMBICCI¹ bei der Beschreibung der Mineralien von den Schwefellagern der Romagna Aragonit (nebst Calcit) zusammen mit Bittersalz.

Bezüglich des Punktes 10 sind in der Literatur meines Wissens nur 2 Fälle bekannt, bei denen Aragonit als Absatz kalter Mineralsäuerlinge bekannt wurde. Der erste und bestbekannte betrifft die prachtvollen und großen Aragonite (Kristalldrusen und Sinterbildungen), die die Quellen von Rohitsch-Sauerbrunn absondern. Der 2. Punkt ist Kovaszna in Siebenbürgen. Auch hier fand sich der Aragonit als Absonderung aus der Quelle.

In den Hohlräumen, in denen das Mineralwasser der drei Quellen von Rohitsch-Sauerbrunn, der Tempel-, Styria- und Donatiquelle, längere Zeit stagnierte, hat man Aragonitüberzüge gefunden und auch Versuche gemacht, diese Bildungen genetisch zu erklären. Die Absätze der beiden Quellen Tempel und Styria, eigentlich der sogen. α -Quelle, wurden in tuffigem Sandstein (wohl zersetzter Trachyttuff) in ca. 3 m Tiefe unter

¹ L. BOMBICCI, Descrizione degli esemplari di solfo nativo cristallizzato delle solfate di Romagna raccolti e classificati d'all' autore nel museo mineralogico della R. istituto di Bologna. Memorie della R. Accad., delle Scienze dell' istituto di Bologna. (5.) 4. 1895. p. 82.

der Erdoberfläche von R. HÖRNES¹ Aragonitsinterbildungen gefunden, die HATLE² näher beschrieben hatte. Bis zu 1 cm lang und 2 mm dick sind die farblosen Kristalle Kombinationen der Form (110), (010), (011) oder (110), (010), (001), und mehrfach wurde Zwillingbildung beobachtet.

Bei der Fassung und der dazu nötigen Grabung der Donatiquelle wurden große prächtige Drusen von Aragonit gefunden, die zuerst von DREGER³ erwähnt wurden. Es sind selten einfache Kristalle, die dann gewöhnlich Kombinationen nach der Form (010), (110) und (011) darstellen, wie sie schon HATLE beschrieb, gewöhnlich aber sind es Zwillinge und Drillinge nach dem Herrengrunder Gesetze. Mit dem Vorkommen dieser Lokalität zeigen sie auch äußerlich auffallend große Ähnlichkeit.

DREGER nun spricht auf Grund einer falschen Analyse (die nicht von ihm ausgeführt wurde) eine isomorphe Beimengung von Strontiumcarbonat als die Ursache dieser Aragonitbildung an. Einmal ist die Möglichkeit, daß eine solche isomorphe Beimischung für das Kristallsystem ausschlaggebend sei, noch gar nicht so sicher gestellt. (Ich gedenke im zweiten Teile dieser Arbeit auch über meine hierüber angestellten Versuche zu berichten.)

Betrachtet man nun die chemische Zusammensetzung der drei Quellen und da vor allem ihren Gehalt an Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Natriumsulfat.

	Tempelquelle ⁴	Styriaquelle ⁵	Donatiquelle ⁶
Magnesiumcarbonat	18,54	23,76	33,84
Calciumcarbonat	7,14	5,65	3,57
Natriumsulfat	14,25	19,43	27,83
Summe der fixen Bestandteile	47,90	60,26	87,71

¹ R. HÖRNES, Zur Geologie Untersteiermarks. VI. Eruptivgesteinsfragmente in den sedimentären Tertiärschichten von Rohitsch-Sauerbrunn. Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien. 1890. p. 243.

² E. HATLE, Fünfter Beitrag zur mineralogischen Topographie der Steiermark (Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum am Joanneum). Mitt. d. Naturw. Ver. f. Steiermark. Geol. 1892. p. 300.

³ J. DREGER, Geologische Beobachtungen anlässlich der Neufassungen der Heilquellen von Rohitsch-Sauerbrunn und Neuhaus in Steiermark. Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien. 1908. p. 66—67.

⁴ und ⁵ Nach Analysen von Hofrat LUDWIG in Wien.

⁶ Nach Analysen von D. HOTTER in Graz.

Die Bindung der einzelnen Metalle zu den Säuren ist natürlich in der vorstehenden Tabelle eine vollkommen willkürliche; man hätte ebensogut alle Schwefelsäure an die Magnesia binden können. Die Magnesiamege ist in diesen Mineralwässern eine große zu nennen und dürfte die Bildung von Aragonit beim Absatze von kohlenurem Kalk gewiß durch die Anwesenheit von dissoziiertem Magnesiumsulfat ganz leicht erklärlich sein. Auch gibt die Verteilung des Kalks, wenn man auch noch in Betracht zieht, daß vor allem die Donatiquelle einen Teil ihres Kalkgehalts abgegeben haben kann, und die der Magnesia ein Maß für die Menge des Lösungsgenossen, der Auskristallisieren des gesamten kohlenuren Kalks als Aragonit bewirkt. Hier übertraf der Lösungsgenosse jedenfalls das Carbonat an Menge.

F. v. HAUER¹ gab einen Bericht über Aragonitbildungen aus einem an Säuerlingen reichen Gebiete von Siebenbürgen. Bei Kovaszna, etwa 2 Meilen südlich von Kezdi Vásárhely in der Haromszék, unmittelbar am Rande der Ebene gegen die östlich sich erhebenden Berge aus Karpathensandstein gelegen, treten zahlreiche Säuerlinge auf.

Im Bereiche dieser Säuerlinge finden sich Aragonite teils Sinter, teils Kristalle, die stellenweise durch Eisenoxyd gelblich gefärbt sind. Eine Analyse der Quelle, von BELTEKI ausgeführt, findet sich in derselben Arbeit.

Kohlensäure und Schwefelwasserstoff . .	31,74	Kubikzoll.
Schwefelsaurer Kalk	3,34	„
Schwefelsaures Natrium	2,86	„
„ Magnesia	0,99	„
„ Eisenoxyd	0,88	„
Chlornatrium	1,11	„

Später wurden 5 von den dort bekannten Quellen von HANKO² analysiert, wovon einige Zahlen mitgeteilt seien:

¹ F. v. HAUER, Notiz über zwei neue Mineralvorkommen aus Siebenbürgen. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1860. Sitz.-Ber. p. 85.

² STEPHAN BOLEMANN, Ungarns Kurorte und Mineralquellen. Budapest 1896.

Bestandteile	Temp. 10° C	14° C	14° C	12° C	15° C	12,5° C
	Pokolsár- quelle	Mikes- quelle	Czifr kut- quelle	Horgász- quelle	Salz- bad	Hankó- quelle
Doppelkohlensaures Natron	10,2826	0,1055	0,2697	4,1792	9,9751	5,4899
Doppelkohlensaurer Kalk	0,4519	0,1903	0,3060	0,5439	0,6916	0,6192
Doppelkohlensaure Magnesia	0,6405	0,468	0,1088	0,7058	0,6445	0,3832
Chlornatrium . . .	4,7421	0,1378	0,2084	1,0360	0,1539	0,1127
Schwefelsaurer Kalk	0,0374	0,0684	—	0,2606	0,076	—
Schwefelsaures Kali	—	—	0,318	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	—	0,0318	—	—	0,0255

Man sieht, daß der Schwefelsäuregehalt dieser Quellen ein zwar untergeordneter, aber doch immerhin nicht ganz geringer ist. Auch hier ist die Bindung der einzelnen Ionen zu Salzen eine natürlich vollkommen willkürlich in hergebrachter Weise durchgeführte. — In diesen Quellen ist auch der Chlorgehalt ein hoher, und die beiden Atome Mg und Cl sind jedenfalls in ziemlich hoher Menge im Vergleiche zu den CaO und CO₂-Mengen vorhanden, so daß ja hier auch, entsprechend meinen Versuchen, dissoziiertes Magnesiumchlorid als wirksamer Lösungsgenosse gegenwärtig gedacht werden kann. Die Temperaturen der Quelle sind ja auch so niedrig, daß die Aragonitbildung ohne Hinzuziehung der Wirksamkeit der Lösungsgenossen nicht möglich ist, es müßten denn die Quellen zur Zeit der Aragonitbildung eine viel höhere Temperatur gehabt haben.

Bezüglich des 9. Punktes bin ich nicht in der Lage, Genaueres mitzuteilen. Tatsache ist, daß eine große Anzahl von Muscheln Aragonitschalen besitzen, wie dies namentlich die Untersuchungen P. TESCH's¹ gezeigt haben, der eine ganze Reihe von Aragonitschalern aufzählt, so z. B. *Cardium*, *Donax*,

¹ TESCH, „Over het gedrag der fossiele Kalkschalen in koolzuurheredend waler.“ Verslag von de Vergadering der Wissen Natuurkundige Afdeeling. d. Koninklige Akad. d. W. te Amsterdam. 1908. p. 234.

Cerithium, *Venus*, *Natica*, *Cypraea* und viele andere, zu den gemeinsten tertiären und rezenten Meerestieren gehörige.

Von dem Gedanken ausgehend, daß bestimmte Konzentrationsverhältnisse des Meerwassers hier die wirkenden Faktoren wären, suchte ich für die einzelnen Gattungen die Lebensbedingungen zu erfahren. Da dies bei den tertiären Tieren nicht leicht ist, und in der Abhandlung P. TESCH's, die ich übrigens nur aus dem Referate kenne, keine Angaben über das jedenfalls verschiedene Verhalten der einzelnen Spezies sich finden, so werde ich hierüber später noch eingehendere Untersuchungen anstellen und hierüber in einem der folgenden Teile dieser Arbeit berichten.

Die Existenzgebiete der beiden Modifikationen des kohlsauren Kalks.

Es ist die allgemein bekannte Tatsache, daß die allein stabile Modifikation des kohlsauren Kalks der Calcit ist. Die Umwandlung des Aragonits in die stabile Modifikation, in den Calcit, ist aber jedenfalls in den meisten Fällen und bei den im allgemeinen an der Erdoberfläche herrschenden Bedingungen eine äußerst langsame. Der Zustand, in dem sich Calcit und Aragonit befinden, wird daher als Pseudogleichgewicht¹, scheinbares Gleichgewicht, bezeichnet. Es besteht also die allgemeine Tendenz, daß Aragonit langsam in Calcit übergeht. Bei hohen Temperaturen geht Aragonit rasch in Calcit über. FOOTE² hat gezeigt, daß bei 100° Calcit beständiger ist als Aragonit, obwohl doch gerade die höheren Temperaturen es sind, bei denen sich aus wässrigen Lösungen Aragonit bildet³.

Daß die Umwandlung eine äußerst langsame ist, zeigt das Vorkommen miocäner Aragonitschalen, wie es in neuester Zeit TESCH (l. c.) bei verschiedenen Meerestieren nachgewiesen hat (z. B. *Turritella*, *Cancellaria*, *Niso*, *Dentalium* [diese sogar aus dem Oligocän] u. a.).

¹ Vergl. DOELTER, Chemisch-physikalische Mineralogie. Leipzig 1905 p. 37.

² Zeitschr. f. physikal. Chemie. 33. 1900. p. 700.

³ Das Existenzgebiet des Aragonites bei höheren Temperaturen wird im späteren näher besprochen werden.

Für diese Umwandlung spricht das öftere Vorkommen von Pseudomorphosen von Calcit nach Aragonit. Namentlich beschreibt M. BAUER¹ eine Reihe solcher Vorkommen. Auch SANDBERGER² und HAUSMANN³ beschäftigten sich mit diesen Bildungen. SCHARFF (dies. Jahrb. 1861. p. 32), zweifelt diese Umwandlung an.

Pseudomorphosen von Aragonit nach Calcit sind sehr selten beschrieben worden, und werden wohl meist Neubildungen durch Absatz aus wässerigen Lösungen und niemals molekulare Umlagerungen sein, wie dies MAX BAUER⁴ zeigt.

Ein näheres Eingehen auf diese Frage ist auch erst später möglich, wenn zahlreichere Versuche vorliegen, bei welchen auch der Druck berücksichtigt werden dürfte, der jedenfalls eine ganz bedeutende Rolle spielen kann.

Ich gedenke in dem folgenden II. Teile dieser Arbeit über Versuche zu berichten, die mit größeren Mengen und größerem Gehalte an Lösungsgenossen gemacht sind, um vor allem nur die rhombische Modifikation des kohlensauren Kalks zu erhalten.

In diesem oder in einem späteren Teile wird dann auch über Versuche mit anderen Carbonaten als isomorphe Beimischungen berichtet werden.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch für die Förderung meiner Untersuchungen, insbesondere Herrn Prof. Dr. DOELTER für Ratschläge und Herrn Regierungsrat Prof. Dr. BERWERTH, Direktor des k. k. Hofmineralienkabinetts, meinen besten Dank auszusprechen.

Wien, Mineralogisches Institut, August 1909.

¹ M. BAUER, Beiträge zur Mineralogie. IV. Reihe. 8. Über Pseudomorphosen von Kalkspat nach Aragonit. Dies. Jahrb. 1886. p. 62.

² SANDBERGER, Über die Umwandlung von Kalkspat in Aragonit. POGGEND. ANN. 129. 472.

³ HAUSMANN, Durch Molekularbewegungen in starren, leblosen Körpern bewirkte Formveränderungen. Nachr. d. Universität u. k. Gesellschaft zu Göttingen, 1855. No. 11. p. 143.

⁴ M. BAUER, Beiträge zur Mineralogie. Dies. Jahrb. 1890. p. 12.

(Die Untersuchungen werden fortgesetzt.)

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: 1910

Band/Volume: [1910](#)

Autor(en)/Author(s): Leitmeier Hans

Artikel/Article: [Zur Kenntnis der Carbonate. Die Dimorphie des kohlen-sauren Kalkes. 49-74](#)