

Über Barytocölestin und das Verhältnis von Anhydrit zu Cölestin und Baryt.

Von

Werner Grahmann.

Mit 7 Textfiguren.

I.

Die Natur des Barytocölestins und die Stellung des Anhydrits in der Reihe der anhydrischen Erdalkalisulfate ist der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen. Obgleich die Isomorphie des Baryts mit dem Cölestin nach ihrem geometrischen und optischen Verhalten eine unbestrittene Tatsache ist, gehen über die Möglichkeit der Mischkristallbildung, d. h. der Existenz des Barytocölestins die Ansichten der Verfasser weit auseinander, so daß in neueren Lehr- und Handbüchern der Mineralogie der Barytocölestin entweder gar nicht angeführt wird, oder wenigstens nicht überall mit Bestimmtheit als isomorphe Mischung der beiden Sulfate angesehen wird¹. Lediglich DANA² widmet dem Barytocölestin eine größere Beachtung und führt eine Reihe von Analysen an. Die Tatsache, daß man den Barytocölestin besonders in der letzten Zeit vielfach nicht mehr als besondere Spezies gelten läßt,

¹ TSCHERMAK, Lehrbuch der Mineralogie. 7. Aufl. 1915: Barytocölestin ist eine Verwachsung der beiden Sulfate. BAUER, Lehrbuch der Mineralogie, 2. Aufl., führt Barytocölestin als isomorphe Mischung der beiden Sulfate an. Die Handbücher von HINTZE und DOELTER sind noch nicht bis zu den entsprechenden Sulfaten erschienen.

² DANA, A System of Mineralogy. V. und IV. Ed.

hat ihren Grund in erster Linie darin, daß in nur wenigen Fällen vollkommen ausgebildete Kristalle analysiert wurden und daß infolge der beträchtlichen Parameterschwankungen der reinen Sulfate ein regelmäßiger Zusammenhang zwischen den Beimengungen und den geometrischen Konstanten nicht nachweisbar war¹, soweit überhaupt gleichzeitig Winkelmessungen vorgenommen wurden. So ist SAMOJLOFF², der gleich ROSICKY¹ eine kritische Übersicht über die Literatur vornimmt, geneigt, die Bariumsulfat und Strontiumsulfat enthaltenden Mischungen als pegmatitische Verwachsungen anzusprechen, was auf eine Entmischung bei höheren Temperaturen bestehender Mischkristalle schließen ließe, und weist auf die Natur der Synthese hin, um die Natur des Barytocölestins zu erklären. Diesen Weg beschritt GAUBERT³, indem er aus konzentrierter Schwefelsäure Mischkristalle aus den Sulfaten von Strontium, Barium und Blei auskristallisieren ließ; die Analyse der Bariumsulfat und Strontiumsulfat enthaltenden Mischkristalle ergab bis 15% Strontiumsulfat, die Bestimmung des scheinbaren Winkels der optischen Achsen ergab starke Abweichungen von den Werten der reinen Sulfate, ein Beweis, daß sich tatsächlich Mischkristalle gebildet hatten. Zusammenfassend sagt er am Schluß, daß Barytocölestin sowohl durch isomorphe Mischung wie auch durch regelmäßige Verwachsung hervorgebracht sein könnte. Eine vollkommen eindeutige Erklärung der hier vorliegenden Verhältnisse kann indessen nur eine Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse in einem ternären System, z. B. mit Schwefelsäure oder Lithiumsulfat als dritter Komponente, oder aber im binären System selbst beanspruchen, zumal in früheren Untersuchungen über die Grenzen der Mischfähigkeit oder das Vorhandensein eines Doppelsalzes, wie sie besonders bei entropischen Reihen gern

¹ ROSICKY, Zeitschr. f. Krist. 48. 657. 1911. Dies. Jahrb. 1909. I. -346-. NEMINAR bestimmt die geometrischen Konstanten am Barytocölestin von Imfeld (Binnental), weist jedoch die chemische Zusammensetzung nur spektroskopisch nach. T. M. M. 1876. 59.

² SAMOJLOFF, Zeitschr. f. Krist. 50. 69. 1912. Dies. Jahrb. 1909. II. -360-.

³ GAUBERT, Compt. rend. d. Sé. d. l'Ac. d. Sc. 1907. 145. 877 und Bull. de la Soc. fr. d. Min. 1909. 32. 139; Referate Zeitschr. f. Krist. 46. 497. 1909 und 50. 309. 1912. Dies. Jahrb. 1909. I. -348-.

aufzutreten pflegen (vergleiche Barytocalcit, Dolomit, Glaserit) nichts ausgesagt war.

Über das Verhältnis des Anhydrits zu den beiden bisher besprochenen Sulfaten herrscht eine ähnliche Unklarheit. EPPLER¹ äußert sich in einer zusammenfassenden Übersicht folgendermaßen: „Cölestin und Baryt sind eutropisch. Daß der Anhydrit in einer von ihnen verschiedenen Modifikation kristallisiert, zeigen deutlich die a-Achsen, 2 Va, die molekulare Wärme und die magnetische Orientierung².“ Demgegenüber spricht SOMMERFELDT³ von einer Isomorphie der Sulfate insoweit, als Mischkristalle derselben existieren können; er hält indessen das Vorhandensein einer noch nicht bekannten Modifikation des Calciumsulfats für nicht ausgeschlossen. GAUBERT (l. c.) beobachtete beim Versuch, Mischkristalle darzustellen, daß der Habitus von Baryt und Cölestin durch das Calciumsulfat geändert wird, während Strontium- und Bariumsulfat ihrerseits den Habitus des Anhydrits ändern; eine Beimengung der Sulfate stellte er nicht fest, er ließ also die Frage einer etwaigen Isomorphie des Calciumsulfats mit Cölestin und Baryt offen. —

Im folgenden soll gezeigt werden, wie durch Aufstellung der binären Zustandsdiagramme aus den in Rede stehenden Sulfaten, sowie durch die Bestimmung der Dichten der gebildeten Mischkristalle eine einwandfreie Klärung der Frage gegeben wird.

II.

Ursprünglich sollte in Anbetracht der hohen Schmelztemperaturen der Sulfate von einer Bestimmung der binären Systeme abgesehen werden, und durch Aufnahme ternärer Löslichkeitsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure beziehungs-

¹ EPPLER, Die eutropischen Reihen der Calciumgruppe. Zeitschr. f. Krist. **30**. 118 (siehe auch LINCK, ebenda. p. 608). Dies. Jahrb. 1899. II. -186-; LINCK -187-.

² Erinnert sei noch besonders an die abweichenden Kohäsionsverhältnisse.

³ SOMMERFELDT, Zeitschr. f. Krist. **47**. 420 und **50**. 274. Dies. Jahrb. 1907. I. -139-.

weise (bei höheren Temperaturen) von Lithiumsulfat¹ als Lösungsmittel das binäre Verhalten der fraglichen Sulfate auf indirektem Wege festgestellt werden. Es stellten sich jedoch hierbei mancherlei Schwierigkeiten heraus, und da die Vorversuche ergeben hatten, daß die α -Modifikationen der dimorphen² Sulfate lückenlos miteinander mischbar waren, eröffnete sich die Möglichkeit, aus dem Verlauf der Umwandlungskurven im binären Zustandsdiagramm das Verhalten der bei gewöhnlicher Temperatur beständigen β -Modifikationen abzuleiten, ohne daß es nötig war, die betreffenden Mischungen zu schmelzen. Es genügte in allen Fällen, die innige Mischung der gefällten Sulfate kurze Zeit wenige Grade oberhalb der Umwandlungstemperatur zu halten, um beim Abkühlen Abkühlungskurven zu bekommen, die sich von den bei Schmelzen erhaltenen nicht unterschieden. Auch die erhaltenen Produkte standen, was Aussehen, Festigkeit und mikroskopisches Verhalten anbelangt, den wirklichen erstarrten Schmelzen in keiner Weise nach. Die sich hieraus ergebende Versuchsanordnung sei kurz angegeben.

Die zu untersuchenden Gemische der von MERCK erhaltenen reinsten Sulfate wurden in der Achatreibschale mindestens eine halbe Stunde lang verrieben, um eine möglichst homogene Mischung derselben herzustellen, und zwar gelangten bei jedem Versuch 3 g zur Anwendung. Die Mischungen wurden ziemlich fest in einen kleinen Platintiegel von 9 mm innerer Weite und 3 cm Höhe eingetragen und nach Einführung des Pt—Pt Rh-Thermoelements der Erhitzung unterworfen. Das Thermoelement hatte zur Herabsetzung der Wärmeableitung auf ein Minimum einen Durchmesser von nur 0,4 mm. Der Ofen hatte eine lichte Weite von 10 mm und eine Höhe von 120 mm, der Widerstandsdraht bestand aus Platin, das Heizrohr war aus Marquardtmasse, der 80 mm weite Außenmantel aus Asbest und der von ihm umschlossene Hohlraum mit Magnesia ausgefüllt. Von jeder Mischung wurden wenigstens fünf Ab-

¹ Li SO₄ war gewählt worden, da es nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers weder Mischkristall- noch Doppelsalzbildung mit den Sulfaten der Erdalkalien zeigt.

² W. GRAHMANN, Vergleich der Sulfate der Erdalkalien etc. Zeitschr. f. anorg. Chem. 81, 257. 1913. Dies. Jahrb. 1914. I. - 210 -.

kühlungskurven aufgenommen, in der Mehrzahl der Fälle wurde dieselbe Mischung ein zweites Mal neu hergestellt und auf diese Weise die durch unvollkommenes Mischen und nicht zu vermeidende Unterkühlungen bedingten Abweichungen der Umwandlungstemperaturen in engste Grenzen gebracht. Auf besonders starke Abweichungen der Einzelergebnisse wird an den betreffenden Stellen hingewiesen.

Zur Unterstützung der thermischen Analyse wurde die optische Untersuchung der aus den Sinterungsprodukten erhaltenen Dünnschliffe herangezogen, außerdem diente die Bestimmung der Dichten der gewonnenen Präparate besonders zum Erkennen der Gleichgewichtsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur. Über die Arbeitsweise ist nur wenig zu sagen.

Die zusammengesinterten Sulfatgemische zeigten eine derartige Festigkeit, daß es ohne vorheriges Behandeln mit Kanadabalsam gelang, sie auf Schmirgelpapier verschiedener Feinheiten zu normalen Dünnschliffen zu verarbeiten; lediglich die anhydritreichen Mischungen erforderten besondere Sorgfalt, da sie infolge der ausgesprochenen Spaltbarkeiten des Anhydrits überaus stark vom Schleifen angegriffen wurden. Es wurde hierbei weder Wasser noch Öl verwendet, da das nur ein Verschmieren der Präparate zur Folge hatte.

Die Bestimmung der Dichten geschah in einem kleinen Pyknometer von etwa 1 ccm Inhalt; dasselbe war mit einem auf Fünftelgrade eingeteilten Thermometer versehen, das durch Schliff eingesetzt werden konnte und gleichzeitig als Verschluss diente. An der Seite des Gefäßes war zum Übersteigenlassen und zum Einstellen eine schmale Kapillare angebracht, die durch eine Schliffkappe zu verschließen war. Das Gefäß unterscheidet sich von dem Boot'schen Pyknometer nur dadurch, daß der für die Bestimmungen hinderliche Außenmantel fehlt. Besonderes Augenmerk mußte auf bestes Anschließen der Schliffe besonders nach außen hin gerichtet werden, da die in den Zwischenräumen verdunstende Flüssigkeit die Resultate merklich beeinträchtigte. Als Benetzungsflüssigkeit wurde Alkohol gewählt, da die Benetzung viel leichter eintrat wie beim Wasser. Die in der Achatreibschale zur Verhütung unvollkommener Benetzung ziemlich fein zerriebene und vor dem Wiegen sorgfältig getrocknete Substanz wurde

im Pyknometer mit dem Alkohol gekocht, um anhaftende Luft etc. völlig auszutreiben, dann einige Zehntelgrade unter 15° abkühlen gelassen und ganz allmählich die Temperatur von 15° einstellen lassen, wobei Sorge getragen wurde, daß dauernd auf dem Ende der Kapillare ein Tropfen Alkohol vorhanden war. Nach Einstellung der Temperatur wurde der Tropfen abgestrichen und die Kapillare durch die Kappe geschlossen. Die Dichte des verwendeten Alkohols wurde mit der MOHR'schen Wage bestimmt. Zwei voneinander unabhängige Bestimmungen ergaben in Anbetracht der angewandten geringen Substanzmengen (1—2 g) nicht allzu große Genauigkeit, die dritte Dezimale ergab erhebliche Abweichungen, weshalb die Werte nur auf zwei Dezimalen wiedergegeben sind. Die Genauigkeit ist demnach $\pm 0,005$.

III. Die reinen Sulfate.

Calciumsulfat ist enantiomorph dimorph¹; der Umwandlungspunkt liegt bei 1193° , der Schmelzpunkt bei ca. 1450° . Oberhalb 1400° zeigt das Sulfat merkliche Zersetzung, jedoch ohne daß die Schmelz- oder Umwandlungstemperatur dadurch irgendwie beeinträchtigt wird.

Strontium- und Bariumsulfat sind gleichfalls enantiomorph dimorph² mit den Umwandlungstemperaturen bei 1152 bzw. 1149° , und den Schmelzpunkten bei 1605^2 bzw. $1580^{\circ 3}$. Der Dissoziationsdruck nimmt vom Calciumsulfat über das Strontiumsulfat zum Bariumsulfat wesentlich ab und ist ohne Einfluß auf Schmelz- und Umwandlungstemperatur. Die Umwandlungswärme ist bei beiden letzteren Sulfaten beträchtlicher als beim Calciumsulfat.

IV. Das System Strontiumsulfat—Bariumsulfat.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung sind in Tab. 1 und Fig. 1 wiedergegeben. Die α -Modifikationen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, ihre Schmelztemperaturen liegen auf der Kurve AB, die gestrichelt dar-

¹ W. GRAHMANN, l. c.

² W. GRAHMANN, l. c.

³ F. O. DOELTZ und W. MOSTOWITSCH, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 1907, 146. Dies. Jahrb. 1908. II. -321-.

gestellt ist, da sie nicht direkt gefunden, sondern durch Extrapolation der im ternären System $\text{SrSO}_4\text{—BaSO}_4\text{—LiSO}_4$ ¹ gefundenen Werte erhalten ist.

Tabelle 1. System Strontiumsulfat—Bariumsulfat.

| Mol.-% BaSO_4 | 0 | 10 | 20 | 30 | 50 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatur der Umwandlung | 1152° | 1138° | 1124° | 1117° | 1111° | 1116° | 1126° | 1138° | 1149° |
| Dichte der Mischkristalle | 3,95 | — | 4,03 | — | 4,15 | — | 4,27 | — | 4,35 |

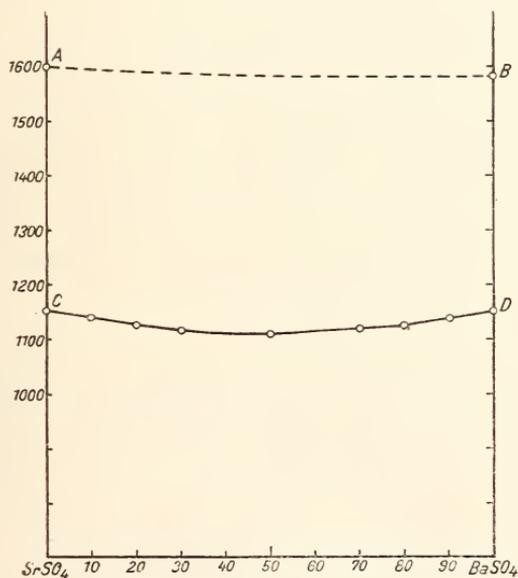


Fig. 1.

Die Umwandlungserscheinungen ergeben ein überaus einfaches Bild, die Umwandlungspunkte liegen auf einer Kurve CD, die bei 50% BaSO_4 ein Minimum von 41 bzw. 38° unter den Umwandlungspunkten von Strontium- und Bariumsulfat hat und fast symmetrisch erscheint. Zwischen einer Temperatur des Beginns und des Endes der Erstarrung konnte auf den Abkühlungskurven nicht unterschieden werden; es

¹ Nach unveröffentlichten Untersuchungen vom Verfasser.

ist anzunehmen, daß die beiden Gleichgewichtskurven sehr nahe beieinander liegen. Die Haltezeiten auf den Abkühlungskurven betragen in allen Fällen wenigstens 2 Minuten bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 40° pro Minute; die Unterkühlungen überschritten niemals 4° bei wiederholtem Abkühlen derselben Mischung; meistens stieg dann die Temperatur nach geringer Unterkühlung wieder auf den in der Tabelle angegebenen Wert. Die Mischungen mit 20, 50 und 80% BaSO_4 wurden je zweimal eingewogen; die bei diesen unabhängigen Versuchen erhaltenen Werte unterschieden sich praktisch nicht.

Der Verlauf der Umwandlungskurve läßt keinen Zweifel darüber, daß die β -Modifikationen, d. h. Baryt und Cölestin, in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind. Um auch sicher zu sein, daß bei niederen Temperaturen keine Entmischung auftritt, wurde die Mischung mit 50% BaSO_4 bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sich zeigte, daß die Abkühlungskurve keine Unstetigkeit aufwies. Weitere Anhaltspunkte lieferten die Ergebnisse der optischen Untersuchung der Dünnschliffe von einigen der Sinterungsprodukte, sowie die Bestimmung ihrer Dichten.

Ein Dünnschliff mit 50% Bariumsulfat zeigt eine im gewöhnlichen Lichte einheitlich erscheinende Kristallmasse von verhältnismäßig geringer Brechung, die durch feine Schraffierung und ähnliche Zeichnung nicht völlig klar erscheint; hier und da treten Spaltrisse auf. Im polarisierten Lichte zerfällt diese einheitliche Struktur, die im gewöhnlichen Lichte nur schwer Begrenzungslinien erkennen läßt, in eine Anzahl einheitlich auslöschender verhältnismäßig großer Mischkristalle, die ein Grau der ersten Ordnung zeigen und entsprechend der den gelegentlichen aufeinander senkrecht stehenden Spaltrissen parallelen Auslöschung auf ihre Zugehörigkeit zum orthotrimetrischen System hinweisen. Eine zweite Phase ist nicht nachzuweisen, was die thermischen Ergebnisse voll bestätigt. Die feine Schraffierung der Kristalle ist fraglos die Folge der Umwandlung der Mischkristalle, die allem Anschein nach paramorph vor sich gegangen ist.

Ein Dünnschliff mit 80% zeigt im großen ganzen das gleiche Bild, nur sind die Mischkristalle noch größer.

Die Werte der Dichtebestimmungen sind aus Tab. 1 und Fig. 2 zu ersehen, in der die Ordinate die Dichte und die Abscisse die Konzentration darstellt. Die erhaltenen Werte liegen auf einer Geraden, verhalten sich also vollkommen additiv. Die Existenz einer Mischungslücke ist auch hierdurch widerlegt. Der geradlinige Verlauf könnte allerdings auch so gedeutet werden, daß beide Komponenten absolut nicht mischbar miteinander seien, und daß die gefundenen Werte die Resultanten aus den Dichten der reinen Komponenten seien; doch dagegen sprechen alle anderen Beobachtungen. Bemerkenswert ist, daß die Dichte des reinen BaSO_4 zu dem niedrigen Wert von 4,35 statt 4,47—4,49¹

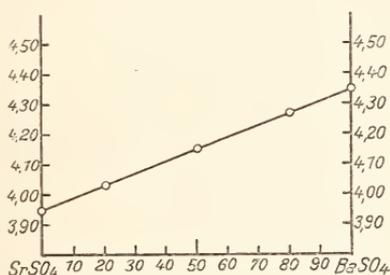


Fig. 2.

bestimmt wurde, unabhängig davon, ob die Temperatur längere oder kürzere Zeit auf 1300° gehalten wurde, daß ferner die Mischkristalle den entsprechenden niederen Wert zeigten, während das Strontiumsulfat den normalen Wert von 3,95 ergab. Es muß indessen darauf hingewiesen werden, daß das Bariumsulfat beim Erhitzen auf Temperaturen unter dem Umwandlungspunkt bei 1150° noch niedrigere Werte ergab. (Die Dichte des gefällten Sulfats schwankt zwischen 4,022 und 4,527 nach LANDOLT-BÖRNSTEIN.)

V. Das System Calciumsulfat—Strontiumsulfat.

Die bei der thermischen Analyse erhaltenen Werte sind aus Tab. 2 und Fig. 3 ersichtlich. Die durch Extrapolation aus dem ternären System CaSO_4 — SrSO_4 — Li_2SO_4 erhaltenen

¹ In KOBELL'S Zusammenstellung der Dichten (KOBELL-OEBBEKE, München 1912) finden sich für Baryt die Werte 4,3—4,7.

Tabelle 2. System Calciumsulfat—Strontiumsulfat.

| Mol-% SrSO ₄ | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|---|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Beginn der Umwandlung | 1193° | 1198° | 1202° | 1204° (1218°) | 1185° | 1150° | 1112° | 1074° | 1035° | 1019° | 1010° | 1046° | 1068° | | 1152° |
| Ende der Umwandlung | — | — | — | — | — | — | — | 975° | 1004° | 1006° | 1010° | — | — | — | — |
| Zeitdauer ¹ der eutektoidischen Umwandlung | — | — | — | — | — | — | — | 15 | 55 | 90 | 120 | — | — | — | — |
| Mittlere Dichte der Sinterungs- produkte | 2,95 | — | 3,00 | 3,06 | 3,13 | 3,19 | 3,32 | 3,47 | 3,60 | — | 3,75 | — | 3,88 | 3,91 | 3,95 |

¹ Bei einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit von 0,8° pro sec.

Schmelzpunkte der binären Sulfatgemische liegen auf der ungefähren Kurve AB; die α -Modifikationen bilden demnach eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Bei der polymorphen Umwandlung entsprechend der durch die Kurven CDE und FE dargestellten Temperaturen tritt eine teilweise Entmischung ein; es koexistieren bei diesen Temperaturen mit den α -Mischkristallen die durch die Kurven CDG und FH dargestellten β -Mischkristalle. Von besonderem Interesse

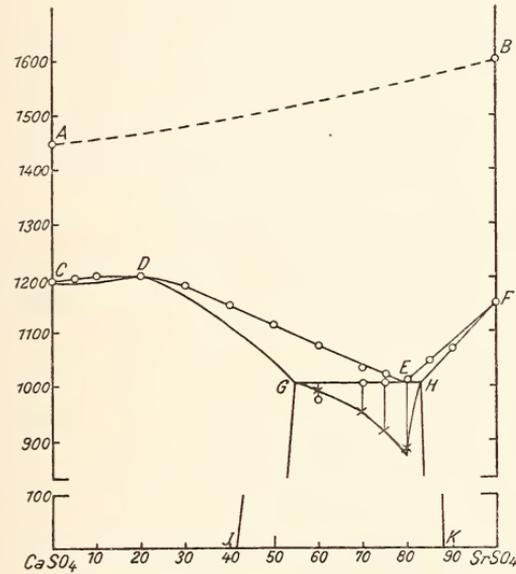


Fig. 3.

ist, daß die Umwandlungstemperatur des Calciumsulfats durch Hinzufügen von Strontiumsulfat zunächst erhöht wird und beim Punkte D, der einer Zusammensetzung von etwa 20 Mol.-% SrSO_4 und 80 Mol.-% CaSO_4 entspricht, ein Maximum von 11° über dem Umwandlungspunkt des reinen Calciumsulfats besitzt. Eine Verbindung entspricht jedoch diesem Maximum nicht¹. Auf der Seite des Strontiumsulfats findet dagegen durch Hinzusetzen der anderen Komponente eine sehr starke Erniedrigung des Umwandlungspunktes statt. Bei einer Temperatur von 1006° und einer Zusammensetzung von nahezu

¹ Vgl. ähnliche Fälle in den Systemen K_2SO_4 — SrSO_4 und K_2SO_4 — BaSO_4 . GRAHMANN, l. c.

80 Mol.-% SrSO_4 und 20 Mol.-% CaSO_4 schneiden sich die beiden Umwandlungskurven (E). In diesem Punkte, gewissermaßen dem eutektoidischen Umwandlungspunkte, sind neben den α -Mischkristallen die gesättigten β -Mischkristalle G und H bestandsfähig; der erstere entspricht einem Gehalt von 55% SrSO_4 , der letztere einem solchen von etwa 83%. Der Grad der Entmischung der gesättigten Mischkristalle mit sinkender Temperatur konnte thermisch nicht nachgewiesen werden, was aus den weiter unten zu besprechenden Dichtebestimmungen ohne weiteres ersichtlich ist, weil danach die Entmischungslinien außerordentlich steil verlaufen. Dagegen konnte die Zusammensetzung des bei der eutektoidischen Temperatur beständigen gesättigten Mischkristalls G ziemlich genau aus den Haltezeiten der eutektoidischen Umwandlung bestimmt werden.

Die Wärmetönungen beim Beginn der Umwandlung sind besonders beträchtlich entlang der Kurve FE, wo sie als Haltezeiten erscheinen, entsprechend dem geringen Umwandlungsintervall (vgl. Kurven FE und FH). Es treten aber gerade bei diesen Zusammensetzungen die stärksten Unterkühlungen auf, die sich gelegentlich auf den Abkühlungskurven durch Ansteigen der Temperatur bis zu 10^0 äußern. Auf dem Kurvenzug DE sind die Wärmetönungen nicht so beträchtlich, jedoch zeigte sich bei diesen Mischungen fast nie eine größere Unterkühlung. Entlang CD erscheinen die Unstetigkeiten auf den Abkühlungskurven wieder als Haltezeiten infolge des flachen Verlaufs der Umwandlungskurven und des fast vollständigen Zusammenfalles der beiden Gleichgewichtskurven. Gleichzeitig nimmt besonders in den an Calciumsulfat reichsten Mischungen die Unterkühlungsfähigkeit zu. Aus einer großen Anzahl von Bestimmungen wurde der höchste Wert als der genaueste angenommen.

Zur Bestätigung der auf Grund der thermischen Analyse gemachten Annahmen wurde wieder mit Erfolg die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe herangezogen. Wenn schon die Deutung derselben größere Schwierigkeiten als bei erstarrten Schmelzen darbot, da die Kristallbildung eine Folge der Sammelkristallisation war und infolgedessen im wesentlichen eine körnige Struktur ergeben hatte, die dann durch

die Umwandlung noch weiter verändert war, gelang es doch, durch Vergleichen einer größeren Anzahl von Dünnschliffen einen klaren Überblick zu bekommen. Besonders fördernd hierfür waren die ausgesprochene Spaltbarkeit des Anhydrits und seiner Mischkristalle und die starken Unterschiede in der mittleren Doppelbrechung der beiden Komponenten.

Die Festigkeit der Dünnschliffe war zum Teil eine außerordentliche; besonders diejenige der heterogenen Mischungen zwischen 50 und 80 Mol.-% Strontiumsulfat. Die calciumsulfatreicheren waren fester als die auf seiten des Strontiumsulfats (wahrscheinlich ist die höhere Dissoziation und Dampfspannung der Sammelkristallisation förderlich), bereiteten aber dem Schleifen größere Schwierigkeit wegen der hohen Spaltbarkeit der Anhydritmischkristalle.

Einige der Dünnschliffe seien kurz beschrieben:

Ein Dünnschliff einer Mischung mit 80 % Calciumsulfat und 20 % Strontiumsulfat läßt im gewöhnlichen Lichte ein Aggregat klarer, nur hier und da durch Bläschen von SO_2 (von der Dissoziation bei hoher Temperatur herrührend) getrübtcr Kriställchen von hoher Lichtbrechung erkennen. Im polarisierten Lichte zeigen dieselben Polarisationstöne höherer Ordnung, sie löschen im allgemeinen nicht einheitlich aus, was als eine Folge der Umwandlung der Mischkristalle angesehen werden muß, die hier im Gegensatz zu den BaSO_4 — SrSO_4 -Mischkristallen meistens nicht paramorph vor sich gegangen ist. Immerhin läßt sich an einigen wenigen einheitlich auslöschenden und mit Spaltrissen versehenen Kristallen der orthotrimetrische Charakter der Anhydritmischkristalle nachweisen.

Dünnschliffe von Mischungen mit 30 und 40 Mol.-% SrSO_4 zeigen im wesentlichen das gleiche Bild, nur treten hier häufiger polysynthetische Zwillinge der Anhydritmischkristalle auf.

Von 50 Mol.-% SrSO_4 an lassen die Dünnschliffe nicht mehr die klaren Anhydritmischkristalle erkennen; an ihre Stelle ist ein außerordentlich feinkristallinisches Gefüge getreten, in dem sich nur schwierig die zwei heterogenen Phasen auseinanderhalten lassen. Immerhin läßt sich erkennen, daß der eine Bestandteil, der Anteil an der Bildung der undefinierbaren Struktur hat, eine weit geringere Doppelbrechung hat; er zeigt ein Grau erster Ordnung.

Dünnschliffe mit 60 und 70 Mol.-% ergeben ähnliche Bilder, der gelbe Polarisationston der gesättigten Anhydritmischkristalle ist in dem Gefüge immer weniger zu erkennen, der Gesamtfarbeindruck wird dagegen mehr ein dunkles Grau.

Ein Dünnschliff, der der Mischung E (80 Mol.-% SrSO_4) entspricht, ist in der Hauptsache nur aus dem gesättigten Cölestinmischkristall zusammengesetzt, was dem thermischen Befunde voll entspricht.

Ein Dünnschliff mit 85 Mol.-% SrSO_4 ist unzweideutig nur aus einer Kristallart zusammengesetzt, die im polarisierten Licht ein dunkles Grau zeigt. Von besonderem Interesse ist an dem Schliff, daß er die Wachstumsformen der wahrscheinlich¹ monoklinen α -Modifikation erkennen läßt. Diese hat sich primär in Form langer Nadeln ausgebildet, die noch nach der Umwandlung, besonders wenn der Schliff dicker wie üblich ist, leicht zu erkennen sind und sogar stellenweise domatische Endflächen aufweisen. Leider haben sich diese Nadeln nicht paramorph umgewandelt, um irgendwelche Schlüsse auf Beziehungen im Raumgitter zuzulassen, sondern sie sind in ein Aggregat verschiedener und z. T. undulös aus-

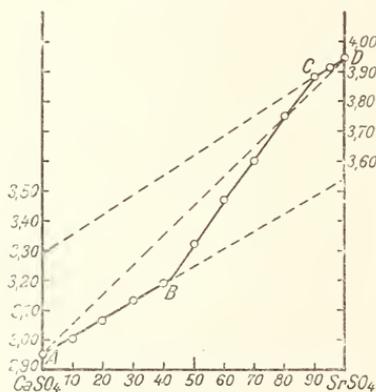


Fig. 4.

löschender Individuen zerfallen, deren Begrenzungsflächen nur im polarisierten Lichte zu erkennen sind.

In augenfälligster Weise werden die Ergebnisse der thermischen und optischen Untersuchung unterstützt durch die Bestimmung der Dichten der Sinterungsprodukte. Diese Bestimmungen sind obendrein von besonderem Werte, da sie uns die bei gewöhnlicher Temperatur herrschenden Verhältnisse

wiedergeben (vgl. Tab. 2 und Fig. 4). Die gestrichelte Linie AD zeigt das Bild, das man bei vollkommener Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten oder aber auch bei lücken-

¹ W. GRAHMANN. l. c. p. 263.

loser Mischkristallreihe erhalten würde, obgleich in letzterem Falle eine strenge Additivität nicht unbedingt nötig ist. ABCD stellt den wahren Verlauf der Dichtebestimmungen dar. Wir sehen entlang AB ein Abweichen von der gestrichelten Linie AD, was nur durch Gegenwart von Mischkristallen bedingt sein kann. Da der Verlauf der Linie keine Unstetigkeit aufweist, ist auch hierdurch die Gegenwart eines Doppelsalzes entsprechend dem Umwandlungsmaximum bei D in Fig. 3 widerlegt. Analog verhält sich das Linienstück CD; auch hier haben wir es mit den Dichten der Mischkristalle zu tun. Dagegen gibt die Strecke BC die aus den Dichten der gesättigten Mischkristalle J und K resultierenden Mittelwerte wieder (vgl. Fig. 3). Diese bei der thermischen Analyse nicht zu erhaltenden Punkte sind hierdurch genau festgelegt, sie entsprechen einem Gehalte an SrSO_4 von 42 bzw. 88 Mol.-%.

Die Dichtebestimmungen lassen keinen Zweifel darüber, daß der Anhydrit zum Cölestin im Verhältnis der Isodimorphie steht im Sinne von RETGERS; sie setzen uns in die Lage, die Dichten der entsprechenden Modifikationen vorauszusagen. Das dem Cölestin isomorphe Calciumsulfat müßte eine ungefähre Dichte von 3,29 haben, während die Dichte des dem Anhydrit entsprechenden Strontiumsulfats 3,55 betragen müßte.

VI. Das System Calciumsulfat-Bariumsulfat.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung sind aus Tab. 3 und Fig. 5 ersichtlich. Die α -Modifikationen bilden auch hier eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Der vermutliche Verlauf der Schmelztemperaturen wird durch die gestrichelte Kurve AB dargestellt. Bei der Umwandlung der Mischkristalle findet jedoch eine fast vollkommene Entmischung statt, wie sie durch die Kurvenzüge CD und CF einerseits und ED und EG andererseits angedeutet wird. Die Sättigung der in den Punkten F und G mit den α -Mischkristallen D im Gleichgewicht befindlichen β -Mischkristalle beträgt 8 bzw. 6 Mol.-% der anderen Komponente. Die hierbei herrschende eutektoidische Temperatur wurde zu 970° gefunden, die dem Punkte D entsprechende Zusammensetzung zu 58 Mol.-% BaSO_4 . Die Lage der Punkte F und G konnte

Tabelle 3. System Calciumsulfat—Bariumsulfat.

| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 55 | 60 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 100 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mol.-% BaSO ₄ | | | | | | | | | | | | | | |
| Beginn der Umwandlung | 1193° | 1185° | 1154° | 1112° | 1057° | 1010° | 976° | 980° | 1017° | 1040° | 1057° | 1080° | 1107° | 1149° |
| Ende der Umwandlung | — | — | 940° | 943° | 948° | 953° ² | 970° | 965° | 970° | 970° | 957° | 970° | 954° | — |
| Zeitdauer ¹ der entkoldischen Umwandlung | — | — | 40 | 65 | 90 | 100 | 105 | 100 | 65 | 33 | 25 | 20 | 10 | — |
| Mittlere Dichte der Sinterungs- produkte | 2,95 | — | 3,28 | — | 3,60 | — | — | 3,88 | — | — | 4,13 | — | 4,26 | 4,35 |

¹ Bei einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit von 0,8° pro sec.² Wieder um 15° ansteigend.

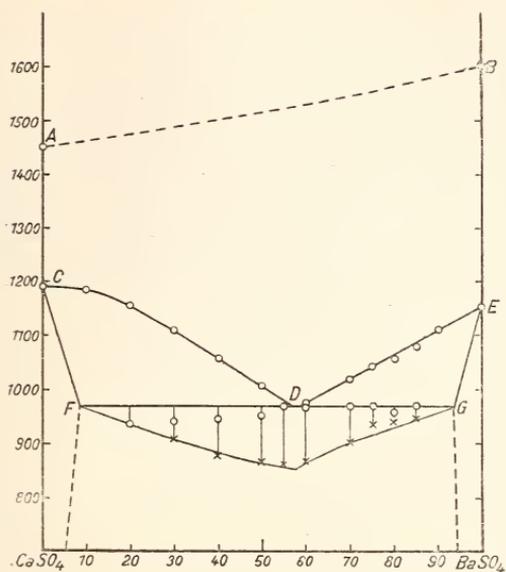


Fig. 5.

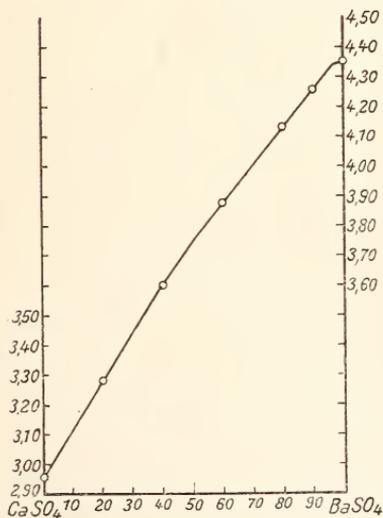


Fig. 6.

nur aus dem Vergleich der Haltezeiten bei der endgültigen Umwandlung bestimmt werden; da dieselben aber beträchtlich waren, kann der etwaige Fehler nicht sehr groß sein. Die Kurven CF und EG, sowie die Kurven der Entmischung

unterhalb der eutektoidischen Temperatur ließen sich aus den Abkühlungskurven nicht festlegen; der ungefähre Verlauf der letzteren ist durch Strichelung angedeutet.

Von einer mikroskopischen Untersuchung der erstarrten Mischungen wurde wegen der klaren Ergebnisse der thermischen Analyse abgesehen, dagegen wurde von der Mehrzahl derselben die Dichte bestimmt in der Absicht, die bei gewöhnlicher Temperatur herrschenden Verhältnisse klarzulegen. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt.

Eine bemerkenswerte Mischfähigkeit läßt sich nur auf der Seite des Bariumsulfats feststellen, wo sie aber noch nicht 5% erreicht. Der Anhydrit scheint dagegen völlig frei von Bariumsulfat zu sein. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Dichten der heterogenen Gemische sich nicht additiv verhalten, sondern eine schwach gekrümmte Kurve ergeben, deren stärkste Biegung der ungefähren Lage des Eutektikums entspricht. Es läßt sich das nur so deuten, daß ähnlich wie im System Bariumsulfat—Strontiumsulfat die Dichten der heterogenen Gemische auf einen niederen Wert des Baryts hinweisen (vgl. Fig. 2), daß sie aber in den Mischungen, in denen sich der Baryt nur eutektisch neben dem Anhydrit ausscheidet, mehr auf den normalen Wert von etwa 4,49 hindeuten. Wahrscheinlich hat die eutektoidische Umwandlung eine stärkere Kontraktion der kristallinen Masse zur Folge, was sich auch in einer zunehmenden Festigkeit bei der Annäherung an die entsprechenden Mischungen erkennen ließ.

VII. Die natürlichen Mischkristalle.

Nachdem die Grenzen der Mischfähigkeit experimentell festgelegt worden waren, erschien es von Interesse, die in der Literatur verstreut vorkommenden Angaben über isomorphe Beimengungen in den in Rede stehenden Sulfaten übersichtlich zusammenzustellen und mit diesen Ergebnissen zu vergleichen. Zu diesem Zwecke war es nötig, die oft in Oxyden angegebenen Analysenresultate auf Prozentgehalt an Sulfat umzurechnen; es wurde hierbei so verfahren, daß ein gelegentlich vorkommender Gehalt an Fe, Mg, SiO₂ als Verunreinigung vernachlässigt wurde und lediglich die zur Sättigung des SO₃ disponiblen Mengen an Calcium, Strontium und Barium in

Berechnung gezogen wurden. Aus diesem Grunde erschien es gerechtfertigt, die Analysen nur auf eine Dezimale anzugeben (Tab. 4). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Werte außerdem im gleichseitigen Dreieck (Fig. 7) zusammengestellt. Die gestrichelte Linie gibt die vermutliche Grenze der Mischfähigkeit an für den Fall, daß dieselbe kein Maximum aufweist.

Aus der Zusammenstellung ist zunächst zu ersehen, daß der Anhydrit niemals mit irgendwelchen isomorphen Beimengungen vorkommt, obgleich er nach dem experimentellen Befunde bis zu 42 Mol.-% Strontiumsulfat aufzunehmen imstande ist. Der Grund hierfür ist wohl in der Tatsache zu suchen, daß das Strontiumsulfat niemals in der Nähe der An-

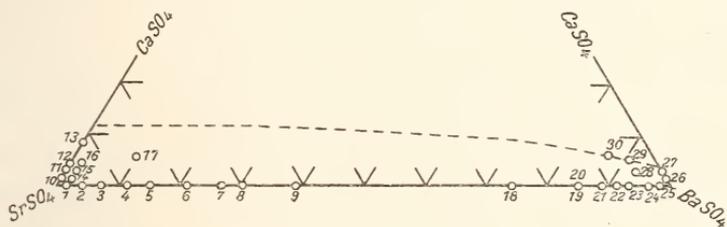


Fig. 7.

hydritlagerstätten vorkommt; eine Folge der wahrscheinlich stark abweichenden Löslichkeit in den in Betracht kommenden Lösungen.

Dagegen ist aus Fig. 7 zu ersehen, daß sowohl Cölestin als auch Baryt mit einem Gehalt an Calciumsulfat angetroffen worden sind, und zwar bewegt sich derselbe innerhalb der durchs Experiment gefundenen Grenzen (vgl. Analysen 10, 11, 12, 13, 26 und 27).

Weit größer ist die Zahl der beschriebenen Barium—Strontiumsulfat-Mischkristalle. In der Zusammenstellung ist nur ein Teil erhalten; besonders wurde von den zahlreichen mit nur geringen Beimengungen und den stärker verunreinigten abgesehen. In der Fig. 7 zusammengestellt ergeben die Analysen eine fast geschlossene Reihe von Mischkristallen, die nur zwischen 40 und 70 Mol.-% Bariumsulfat eine Lücke aufweist. Daß man es hier nicht mit einer Mischungslücke zu tun hat, sondern daß andere Gründe für das Nichtauftreten dieser Mischungen herangezogen werden müssen, geht

Tabelle 4. Analysen von Baryt und Cölestin.

| | BaSO ₄ | SrSO ₄ | CaSO ₄ |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1. Cölestin von Clifton, England (COLLIE); prismatisch, faserig ^{1 2} | 1,2 | 98,8 | — |
| 2. Cölestin ebendaher | 4,2 | 95,8 | — |
| 3. „ ebendaher | 7,3 | 92,7 | — |
| 4. „ ebendaher | 10,9 | 89,1 | — |
| 5. „ von Bagot, Ontario (HOFFMANN); (Analyse v. JOHNSTON) durchscheinend, radialstrahlig, derb ³ | 14,4 | 85,6 | — |
| 6. Cölestin von Nürten, Hannover (TURNER) ¹ | 20,6 | 79,4 | — |
| 7. „ von Nürten, Hannover (GRÜNER) ¹ | 26,4 | 73,6 | — |
| 8. „ von Ost-Ontario (VOLNEY); wohl ausgebildete Kristalle ^{1 4} | 29,8 | 70,2 | — |
| 9. Cölestin ebendaher; wohl ausgebildete Kristalle ¹ | 38,9 | 61,1 | — |
| 10. „ von Conil (BAERWALD) ^{1 5} | — | 98,8 | 1,2 |
| 11. „ von Dornburg b. Jena (MEDARELL) ¹ | — | 96,6 | 3,4 |
| 12. „ v. Szölöälja, Klausenburg (KOCH); faserig ^{1 6} | — | 96,0 | 4,0 |
| 13. „ von Wassel (WICKE) ¹ | — | 91,5 | 8,5 |
| 14. „ von Maybee, Michigan (KRAUS und HUNT); klare, durchsichtige Kristalle; Mittel aus 2 Analysen ⁷ | 1,5 | 97,5 | 1,0 |
| 15. Cölestin von Erfurt (SCHMIDT) ¹ | 0,6 | 96,4 | 3,0 |
| 16. „ von Marienstein, Tegernsee (SUSTSCHINSKY); durchscheinend, kristallinisch ^{1 8} | 1,5 | 94,5 | 4,0 |
| 17. Cölestin von Lairdsville, N. Y. (CHESTER); blättrige und strahlige Kristalle ^{1 9} | 10,2 | 84,8 | 5,0 |
| 18. Baryt von Clifton, England (COLLIE); prismatisch bis faserig ¹ | 74,0 | 26,0 | — |
| 19. Baryt von Görzig, Anhalt; Kristalle ¹ | 84,7 | 15,3 | — |
| 20. „ von Werfen (HATLE und TAUSS); meist unvollkommene Kristallformen ^{1 10} | 84,8 | 15,2 | — |
| 21. Baryt von Smithton und Sedalia, Missouri (LÜDEKING und WHEELER); Zonarstruktur ¹ | 88,8 | 11,0 | 0,2 |
| 22. Baryt von Binnenthal (SARTORIUS VON WALTERSHAUSEN) ¹ | 90,7 | 9,3 | — |
| 23. Baryt von Clausthal (JORDAN); dicht ¹ | 92,8 | 7,2 | — |
| 24. „ aus der Provinz Caserta (FRANCO); farblos, durchsichtige Kristalle ¹¹ | 96,5 | 3,5 | Spur |
| 25. Baryt von Naurod b. Wiesbaden (FRESENIUS) ¹ | 98,0 | 2,0 | — |
| 26. „ von Kertsch (KASCHINSKY); strahlig ¹² | 98,3 | — | 1,7 |
| 27. „ von Kladno (JEZEK); gut kristallisiert ¹³ | 97,8 | — | 2,2 |
| 28. Baryt von Schapbach, Baden (SANDBERGER); großblättrig, selten in Kristallen ¹⁴ | 92,7 | 4,3 | 3,0 |
| 29. Baryt von Saratoga, Texas (MOORE); oolithisch ¹⁵ | 90,8 | 3,9 | 5,3 |
| 30. „ von Shohasia, N. York (HEIDINGSFELD); derb ¹ | 86,4 | 7,3 | 6,3 |

¹ Entnommen aus den Zusammenstellungen in DANA, A system of mineralogy. V. und IV. Edition, wo weitere Quellenangaben zu finden sind.

² Min. Mag. a. Journ. of the Min. Soc. Gr. Brit.-Irel. 1879. 2. 220. — ³ Zeitschr. f. Krist. 34. 209. — ⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 1899. 21. 386. — ⁵ Zeitschr. f. Krist. 12. 228. — ⁶ T. M. M. 1877. 317. — ⁷ Zeitschr. f. Krist. 42. 1. — ⁸ Zeitschr. f. Krist. 34. 568. — ⁹ Amer. Journ. Sc. III. 33. 284. 1887. — ¹⁰ T. M. M. 1888. 9. 227. — ¹¹ Boll. Soc. Geol. Ital. Roma. 1900. 19. CXXVIII—CXXX. — ¹² Ann. de l'Inst. d. Mines etc. Petersb. 1910. 2. 251. — ¹³ Zeitschr. f. Krist. 53. 546. — ¹⁴ Untersuchungen über Erzgänge. Wiesbaden 1882. 158. — ¹⁵ N. J. 1915. II. 318. Analyse von YOUNG.

schon daraus hervor, daß die benachbarten Analysen (6, 7, 8, 9, 18, 19) vereinzelte Fälle darstellen. Zweifellos ist das seltene Vorkommen der Mischkristalle mit einem Gehalt von 10—90% Bariumsulfat, für die man die Bezeichnung Barytocölestin vorbehalten sollte, bedingt durch die starken Löslichkeitsunterschiede der beiden Komponenten. Gegenüber reinem Wasser verhält sich bei 18° die Löslichkeit des Baryts zu der des Cölestins wie 1:50. Es liegt auf der Hand, daß bei Änderung der Temperatur und der Konzentration der stets vorhandenen anderen Lösungsgenossen nur selten Bedingungen erreicht werden können, unter denen die Barytocölestine mit ihren Lösungen im Gleichgewicht sind. Außerdem ist aus dem gleichen Grunde ein erst einmal gebildeter Barytocölestin anderen Lösungen gegenüber ein sehr instabiles Gebilde. Daraus erklärt sich die Tatsache, daß bei zerfressen aussehenden Barytocölestinen diese Erscheinung um so weiter vorgeschritten ist, je ärmer sie an Strontium sind.

Schließlich werden in der Literatur noch eine Reihe ternärer Mischkristalle genannt; auch sie liegen innerhalb der gefundenen Mischfähigkeitsgrenzen. Doch gruppieren sie sich nur in der Nähe des Cölestins oder des Baryts. Das Fehlen höherprozentiger ternärer Mischkristalle ist dem gleichen Umstande zuzuschreiben wie beim Barytocölestin.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Überblick gegeben über die bisherigen Untersuchungen, die sich mit dem Barytocölestin und dem Verhältnis des Anhydrits zum Cölestin und Baryt beschäftigen.

2. Die Methodik der Untersuchungen wird beschrieben.

3. Das Verhalten der reinen Sulfate wird zusammengestellt.

4. Das Zustandsdiagramm Strontiumsulfat—Bariumsulfat wird auf Grund der thermischen Analyse aufgestellt. Die gefundenen Ergebnisse — vollkommene Mischfähigkeit sowohl in der α - als auch in der β -Modifikation — werden durch optische Untersuchung der Dünnschliffe und durch Bestimmung der Dichten der Mischkristalle bestätigt. Die Dichten verhalten sich additiv. Das Vorhandensein einer Verbindung

oder einer Mischungslücke bei tieferen Temperaturen wird durch sie widerlegt. Barytocölestin ist danach als eine isomorphe Mischung beider Komponenten anzusehen, die in allen Verhältnissen stabil ist.

5. Das auf Grund der thermischen Untersuchung aufgestellte binäre System Calciumsulfat—Strontiumsulfat läßt eine vollkommene Mischfähigkeit der α -Modifikationen erkennen, während bei der polymorphen Umwandlung eine teilweise Entmischung stattfindet. Die bei der eutektoidischen Temperatur koexistierenden gesättigten β -Mischkristalle entsprechen einem Gehalte von 55 bzw. 82 Mol.-% SrSO_4 .

Die optische Untersuchung der Dünnschliffe bestätigt diesen Befund; die nach der Umwandlung in Cölestinmischkristalle zerfallene wahrscheinlich monokline α -Modifikation läßt aus den noch erhaltenen Umrissen ihren Habitus erkennen: langstengelige Kristalle mit domatischen Endflächen.

Die Bestimmung der Dichten der Sinterungsprodukte bestätigt ebenfalls die gefundenen Resultate, sie dient noch besonders zur Festlegung der Grenzen der Mischfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (42 bzw. 88 Mol.-% SrSO_4). Außerdem gibt sie uns ein Mittel in die Hand, die hypothetischen Dichten der nicht bekannten isomorphen Endglieder zu bestimmen.

Auf Grund dieser Untersuchungen ist es klar, daß der Anhydrit zum Cölestin im Verhältnis der Isodimorphie steht.

6. Die thermische Untersuchung des Systems Calciumsulfat—Bariumsulfat ergab gleichfalls völlige Mischfähigkeit der α -Modifikationen bei fast völliger Entmischung nach der Umwandlung. Die bei der eutektoidischen Temperatur beständigen β -Mischkristalle enthalten 8, bzw. 94 Mol.-% Bariumsulfat.

Auf Grund der Dichtebestimmung konnte nur noch auf seiten des Bariumsulfats eine geringe Mischfähigkeit von höchstens 5 Mol.-% SrSO_4 nachgewiesen werden.

Baryt steht ebenfalls zum Anhydrit im Verhältnis der Isodimorphie.

7. Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorkommenden Analysen von binären und ternären Mischkristallen

der drei Sulfate läßt erkennen, daß in allen Fällen die Mischfähigkeit innerhalb der durchs Experiment gefundenen Grenzen fällt. Es wird eine Erklärung für das seltene Vorkommen solcher Mischkristalle gegeben und vorgeschlagen, den Namen Barytocölestin für solche Mischungen vorzubehalten, die zwischen 10 und 90 Mol.-% Bariumsulfat bezw. Strontiumsulfat liegen.

Vorliegende Untersuchung wurde im Institut für Mineralogie und Petrographie in Leipzig begonnen und im Institut für physikalische Chemie in Gießen vollendet. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften Leipzig für eine von ihr für diese Untersuchung zur Verfügung gestellte Unterstützung an dieser Stelle gebührenden Dank abzustatten. Ebenso bin ich den Direktoren genannter Institute, Herrn Geheimen Regierungs- und Geheimen Hofrat Prof. Dr. F. RINNE und Herrn Prof. Dr. K. SCHAMM für ihr Interesse und weitgehendes Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet.

Gießen, Dezember 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1919.

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: 1920

Band/Volume: [1920](#)

Autor(en)/Author(s): Grahmann Werner

Artikel/Article: [Über Barytocölestin und das Verhältnis von Anhydrit zu .Cölestin und Baryt. 1-23](#)