



Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

2. Chemische Constitution der Mineralien.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84232](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84232)

Cuprerverbindungen, z. B. CuCl^2 Cuprichlorid; ebenso Cu^2O (Kupferoxydul) Cuprooxyd, CuO (Kupferoxyd) Cuprioxyd. Das zweiwerthige Eisen liefert Ferroverbindungen, z. B. FeCl^2 Ferrochlorid, oder FeO , das höher dreiwerthige Ferriverbindungen, z. B. FeCl^3 Ferrichlorid, oder Fe^2O^3 .

2. Chemische Constitution der Mineralien.

§ 144. **Unorganische Verbindungen.** Unter der chemischen Constitution eines Minerals versteht man die gesetzmässige Zusammensetzung desselben aus bestimmten Elementen nach bestimmten Proportionen. Einige wenige Mineralien sind ihrer chemischen Constitution nach als einfache Körper, als bloße Elemente zu betrachten, wenn sie auch kleine Beimengungen anderer Substanzen enthalten; dahin gehören z. B. der Schwefel, der Diamant, der Graphit und mehrere gediegene Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, Antimon, Arsen, Wismut, Quecksilber, Platin. Bei weitem die meisten Mineralien sind jedoch zusammengesetzte Körper oder chemische Verbindungen von Elementen. Schon aus der Definition von Mineral (§ 4) folgt, dass die eigentlichen Mineralien unorganische Verbindungen sein werden, während organische Verbindungen nur im Gebiet der Fossilien und als mancherlei Zersetzungsproducte derselben zu erwarten sind, wie z. B. in den Kohlen, Harzen und organisch-sauren Salzen.

Obgleich die Mineralien unorganische Verbindungen sind, so können sie doch oft kleine Quantitäten von Stoffen organischer Herkunft enthalten, welche in ihrer Masse ganz gleichmässig diffundirt sind. Wenn man dergleichen Mineralien im Glasrohr erhitzt, so verspürt man einen empyreumatischen Geruch, und erhält sogar bisweilen bituminöse Destillate, welche meist Ammoniak enthalten, das sich aus dem Stickstoff der organischen Substanz bildet. Etliche Mineralien verdanken ihre Farbe solchen Beimengungen organischer Stoffe (S. 264). Aus den Untersuchungen von *Delesse* geht hervor, dass gewisse Varietäten von Fluorit, Quarz, Opal, Chalcedon, Topas, Baryt, Calcit, Gyps u. a. Mineralien mehr oder weniger Stickstoff enthalten, welcher den von diesen Mineralien aufgenommenen organischen Substanzen angehört (*De l'Azote et des matières organiques dans l'écorce terrestre*, Paris 1861). Nach *H. Erdmann* beträgt der Stickstoffgehalt procentarisch im Yttrötitanit 0,018, im Orthit 0,014, im Columbit und Ytterspath ca. 0,006, im Fergusonit, Monazit, Aeschynit ca. 0,005. — Helium und Argon finden sich namentlich im Cleveit (aus welchem das erstere um 110° entwickelt wird), auch im Malakon; Helium noch im Fergusonit, Monazit, Samarskit (in diesen bis 1,5 cem per Gramm), Columbit, Tantalit, Polykras.

§ 145. **Säuren, Basen, Salze.** Für die vorliegenden Zwecke mag es, um zu einem allgemeinen Verständniss der Mineralzusammensetzung zu gelangen, genügen, folgende Sätze und Entwicklungen der Chemie hervorzuheben.

Man unterscheidet zwei Hauptarten von chemischen Verbindungen des Wasserstoffs: die Säuren (Hydrosäuren) und die Basen (Hydrobasen), von welchen die ersteren blaues Lackmuspapier röthen, die letzteren das rothe bläuen.

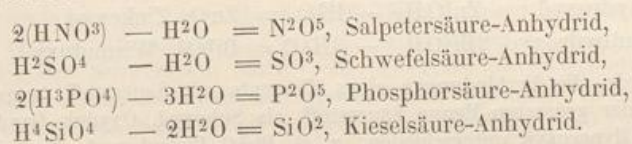
Eine Säure ist eine wasserstoffhaltige Verbindung, deren Wasserstoff leicht ganz oder theilweise durch Metalle ersetzt werden kann. Der mit diesem Wasserstoff verbundene Rest, den man Radical nennt, enthält ein elektronegatives Element, nämlich entweder ein Halogen (Cl, Br, J, F), oder Sauerstoff oder Schwefel. Ist R das Zeichen eines (elektronegativen) Elements, so ist die allgemeine Formel

für die so hervorgehenden drei Classen von Säuren, diejenigen mit einem Halogen allein, die Oxyssäuren und die Sulfosäuren:

Wasserstoffsäuren = HR , Oxyssäuren = H^mRO^n , Sulfosäuren = H^mRS^n .

Die Wasserstoffsäuren sind die Verbindungen von H mit Cl , Br , J und F ; selten sind die Sulfosäuren; Beispiele der sehr zahlreichen Oxyssäuren sind: HNO^3 Salpetersäure, H^2SO^4 Schwefelsäure, H^2CO^3 Kohlensäure, H^3PO^4 Phosphorsäure, H^4SiO^4 Kieselsäure. Die Säuren werden je nach der Anzahl ihrer ersetzbaren Wasserstoffatome ein-, zwei-, drei-, vierbasische (mono-, di-, tri-, tetrahydriche) genannt. Man stellt sich die Constitution der Oxyssäuren so vor, dass man in ihnen Verbindungen sieht, in welchen 1 oder 2 oder 3 Sauerstoffatome zur Hälfte durch ebensoviel Atome Wasserstoff, zur Hälfte durch eine Atomgruppe (Säureradical) gebunden sind, welche 1 oder 2 oder 3 Atomen eines einwerthigen Elements äquivalent ist.

Wenn aus einer Oxyssäure der Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser ausgeschieden wird, so entsteht ein Säure-Anhydrid¹⁾. Bei ein- und dreibasischen Säuren sind zu diesem Vorgang zwei Molecüle erforderlich; z. B.



Die Säure-Anhydride stellen demzufolge Sauerstoffverbindungen (Oxyde) von Elementen dar.

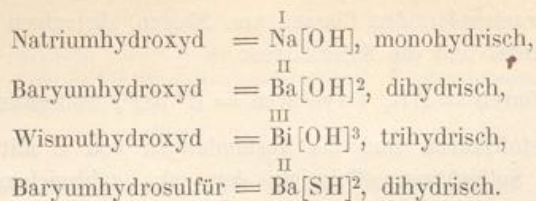
Ebenso gehen aus den Sulfosäuren durch Ausscheidung von Schwefelwasserstoff H^2S die Anhydride hervor, welche Schwefelverbindungen der Elemente sind; z. B. $2(H^2AsS^4) - 3H^2S = As^2S^5$.

Im Mineralreich sind sowohl Anhydride von Oxyssäuren bekannt, z. B. das der Kieselsäure (SiO^2) als Quarz, das der Titansäure (TiO^2) als Rutil, als auch Anhydride von Sulfosäuren, z. B. As^2S^3 (Auripigment), Sb^2S^3 (Antimonglanz).

Eine Basis, z. B. $Na[OH]$, ist eine einwerthiges Hydroxyl (OH)-haltige Verbindung, deren Hydroxylrest eines Austausches gegen Säureradicalen fähig ist; das daneben vorhandene Element ist ein Metall, also elektropositiv. Von diesen eigentlichen sauerstoffhaltigen (Oxy-) Basen unterscheidet man wohl die sog. Sulfobasen, welche aus einem Metall, Schwefel und Wasserstoff bestehen. Meist ist in den Basen die Anzahl der Wasserstoffatome gleich der Anzahl der Sauerstoffatome oder Schwefelatome. Bezeichnet R ein elektropositives Element, so ist die allgemeine Formel für die Glieder der beiden Classen: $R[OH]^n$ und $R[SH]^n$.

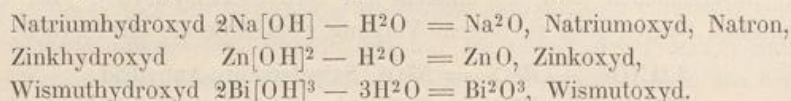
Betreffs der Constitution der Oxybasen (und Sulfobasen) gilt die Vorstellung, dass 1, 2 oder 3 Atome Sauerstoff (oder Schwefel) zur Hälfte durch ebensoviel Atome Wasserstoff, zur Hälfte durch ein denselben gleichwerthiges Metallatom gebunden sind; nach der Valenz desselben unterscheidet man ein-, zwei-, drei-, vierwerthige (-hydriche) u. s. w. Basen (Hydroxyde und Hydrosulfüre); z. B.:

1) Vormalis wurde dies als die eigentliche Säure bezeichnet.



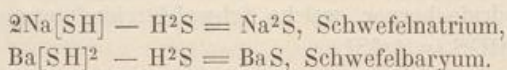
Hydroxyde kommen im Mineralreich in etlicher Anzahl vor, z. B. Brucit $\text{Mg}[\text{OH}]^2$, Hydrargillit $\text{Al}[\text{OH}]^3$, Sassolin $\text{B}[\text{OH}]^3$. Auch andere, welche man aus den vorstehenden als durch theilweisen Wasserverlust hervorgegangen sich vorstellen kann, z. B. Diaspor $\text{AlO}[\text{OH}]$, entstanden aus $\text{Al}[\text{OH}]^3$ durch Abspaltung von 4 Mol. H_2O ; ebenso Goethit $\text{FeO}[\text{OH}]$. — Wasserstoffhaltige Sulfobasen (Hydrosulfüre), welche den Hydroxyden entsprechen, kommen in der Natur nicht vor.

Wenn aus einer Oxybasis der Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser (H_2O) gänzlich ausgeschieden wird, so nennt man die restirende Verbindung ein Basisanhydrid¹⁾; sie ist das Oxyd eines Metalls, z. B.



Die Oxyde, die Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff, werden, nach der geringeren oder grösseren Menge Sauerstoff, als Suboxyd, Oxydul, Oxyduloxyd, Oxyd, Super- oder Hyperoxyd unterschieden; z. B. Pb^2O Bleisuboxyd, MnO Manganoxydul, Mn^2O^3 Manganoxyd, MnO^2 Mangansuperoxyd, $\text{Fe}^3\text{O}^4 = \text{FeO} \cdot (\text{Fe}^2)\text{O}^3$ Eisenoxyduloxyd.

Analog geht so aus einer Sulfobasis durch Ausscheidung von H_2S als Anhydrid ein Schwefelmetall hervor, z. B.



Oxyde, und zwar sowohl der leichten als der schweren Metalle, spielen eine grosse Rolle im Mineralreich, z. B. Rothkupfererz Cu^2O , Periklas MgO , Bleioxyd PbO , Rothzinkerz ZnO , Korund Al^2O^3 , Eisenglanz Fe^2O^3 . — Auch basische Schwefelmetalle sind weit verbreitet, z. B. Bleiglanz PbS , Kupferglanz Cu^2S , Silberglanz Ag^2S , Zinnober HgS , Zinkblende ZnS , Rothnickelkies NiAs .

Ein Salz ist eine Verbindung, welche bei gegenseitiger Einwirkung einer Säure und Basis dadurch entsteht, dass an die Stelle des (ersetzbaren) Wasserstoffs in der Säure ein (elektropositives) Metall von derselben Werthigkeit tritt. Ebenso viel Wasserstoffatome wie in der Säure ersetzt werden, treten aus der Basis mit der entsprechenden Menge Sauerstoff als Wasser dabei aus.

Demzufolge verlangt 4 Mol. einer zweibasischen Säure entweder 4 Mol. einer zweierwerthigen Basis, oder 2 Mol. einer einwerthigen Basis; 4 Mol. einer vierbasischen Säure erfordert entweder 4 Mol. einer einwerthigen, oder 2 einer zweierwerthigen, oder 4 Mol. einer vierwerthigen Basis. So werden in der Schwefelsäure H_2SO^4 die 2 Atome Wasserstoff entweder durch 2 Atome des einwerthigen Kaliums, oder durch 4 Atom des zweierwerthigen Zinks ersetzt, und es bildet sich K^2SO^4 oder ZnSO^4 .

1) Die Basisanhydride oder Anhydroxyde sind das, was man früher Basis nannte.

Je nach den erwähnten drei Arten von Säuren bezeichnet man die daraus hervorgehenden Salze als Haloidsalze, Oxysalze (Sauerstoffsalze) und Sulfosalze.

Ein Haloidsalz ist das Salz einer Säure von einfachem Radical, z. B. NaCl , AgJ , CaF_2 (entstanden aus HCl , HJ , $2(\text{HF})$). Beispiele von Haloidsalzen (Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride) aus dem Mineralreich sind die häufigen Kochsalz und Flussspath, die seltenen Chlorsilber, Chlorquecksilber, Fluormagnesium.

Die Oxysalze stellen die zahlreichste Classe der Mineralverbindungen dar. Man bezeichnet sie nach dem Säureradical als Carbonate (z. B. CaCO_3 , FeCO_3), Sulfate (z. B. BaSO_4 , PbSO_4), Nitrate (z. B. KNO_3), Borate, Phosphate, Arsenate, Chromate, Tantalate, Molybdate (PbMoO_4), Silicate (z. B. Mg_2SiO_4). Die Anzahl der natürlich vorkommenden Silicate allein ist grösser, als die aller übrigen Oxysalze zusammengenommen.

Für mehre Oxysalze sind die betreffenden Säuren (Hydrosäuren) unbekannt; so kennen wir zwar die Schwefelsäure H_2SO_4 , aber nicht die Kohlensäure H_2CO_3 , sondern blos ihr Anhydrid (vgl. S. 287) CO_2 ; ebenfalls nicht die arsenige Säure H_3AsO_3 , sondern nur ihr Anhydrid As_2O_3 .

Früher ging man von der Ansicht aus, dass die Oxysalze binäre Verbindungen seien, zusammengesetzt aus zwei sauerstoffhaltigen Körpern: der Basis und der Säure; so fasste man den Kalkspath (CaCO_3) auf als bestehend aus der Basis CaO und der Säure CO_2 , den Schwerspath (BaSO_4) als bestehend aus BaO und SO_3 . Diejenigen Verbindungen, welche man jetzt als Säureanhydride betrachtet (CO_2 und SO_3), wurden für die eigentlichen Säuren, die jetzigen Basisanhydride (CaO und BaO) für die eigentlichen Basen gehalten. Für die Bezeichnung der Salze bildete man aus dem Namen der Säure ein Adjectivum, welches man dem Namen der Basis vorsetzte, sprach also von kohlensaurem Kalk und von schwefelsaurem Baryt.

Die Sulfosalze (Schwefelsalze) gehen ebenso, wie die Oxysalze aus den Oxysäuren, aus den Sulfosäuren hervor. Die natürlich im Mineralreich vorkommenden bestehen aus Schwefel, aus Antimon (Arsen oder Wismut) und einem elektropositiven Metall (Silber, Kupfer, Blei, seltener Eisen oder einem anderen); z. B. Miargyrit, AgSbS_2 , dunkles Rothgültigerz Ag_3SbS_3 , Zinckenit PbSb_2S_4 , Dufrenoyzit $\text{Pb}^2\text{As}_2\text{S}_5$, Klaprothit $\text{Cu}^6\text{Bi}_4\text{S}^9$. Die entsprechenden Sulfosäuren (z. B. HSbS_2 , H^3SbS_3 , $\text{H}^6\text{Bi}_4\text{S}^9$) und Sulfobasen indessen, deren Vorhandensein diese Salze voraussetzen, sind unbekannt; wir kennen nur deren Anhydride, die einfachen Schwefelverbindungen oder Sulfide, z. B. As_2S_3 , Sb_2S_3 , Ag_2S , Cu_2S , PbS .

Diese Anhydride sind es, in welchen man auch hier früher die eigentlichen Sulfobasen und Sulfosäuren sah; die Sulfosalze erachtete man demzufolge gemäss der dualistischen Auffassung ebenfalls als aus einer elektropositiven sog. Sulfobasis und einer elektronegativen Sulfosäure gebildet; so z. B. wurde PbSb_2S_4 aufgefasst als zusammengesetzt aus $\text{PbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$; ferner Ag_3SbS_3 als bestehend aus $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$; oder $\text{Pb}^2\text{As}_2\text{S}_5$ als $2\text{PbS} + \text{As}_2\text{S}_3$. In jeder dieser älteren Formeln ist das erste Glied die sog. Sulfobasis, das zweite die sog. Sulfosäure. Diese frühere Schreibweise ist indessen auch jetzt noch immer von praktischem Nutzen und sie mag nebenher beibehalten werden, sofern man sich nur erinnert, dass sie nicht theoretisch begründet ist.

Werden in einer Säure alle Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt, so bildet sie mit diesen ein neutrales oder normales Salz; z. B. unter den Oxysalzen K_2SO_4 , gebildet vermittle Ersetzung des H^2 in H_2SO_4 durch K^2 ; ebenso CaCO_3 , oder KNO_3 . Ein solches Salz geht aus äquivalenten Mengen von Säure und Basis

hervor; es kann auch aufgefasst werden als eine Basis (normales Hydroxyd), in welcher die sämtlichen Hydroxyle durch Säureradiale vertreten sind.

Entspricht die Werthigkeit des Metalls nicht direct derjenigen der Wasserstoffatome in der Säure, so müssen von der letzteren mehrere Molecüle zur Ableitung des neutralen Salzes in Anspruch genommen werden; um z. B. aus der Phosphorsäure H^3PO^4 ein neutrales Salz des zweiwerthigen Calciums zu erhalten, sind 2 Mol. derselben erforderlich: $\text{H}^6[\text{PO}^4]^2$ liefern dann $\text{Ca}^3[\text{PO}^4]^2$; PbCl^2 ist ein neutrales Haloidsalz aus $2(\text{HCl})$. — Ein neutrales Sulfosalz ist z. B. Rothgültigerz Ag^3AsS^3 , abgeleitet aus H^3AsS^3 ; oder Boulangerit Pb^3SbS^6 , abgeleitet aus 2 Mol. der Sulfosäure H^3SbS^3 durch Ersatz von H^6 durch Pb^3 .

Ist aber in der Säure nur ein Theil des Wasserstoffs durch Metallatome ersetzt, so heisst die Verbindung ein saures Salz, welches also noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält. Empirisch ist dasselbe mithin neutrales Salz + 1 oder n Molecülen Säure. So ist z. B. saures Kaliumsulfat: $(\text{K}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{SO}^4) = \text{HKSO}^4$, entstanden aus H^2SO^4 , in welchem nur 1 Atom H durch 1 Atom K ersetzt ist; die Phosphorsäure $\text{H}^3[\text{PO}^4]$ liefert das saure Calciumphosphat $\text{HCa}[\text{PO}^4]$; die Kohlensäure H^2CO^3 das saure Calciumcarbonat (Bicarbonat) $\text{H}^2\text{CaC}^2\text{O}^6$. Dioptas H^2CuSiO^4 ist das saure Kupfersalz der Kieselsäure H^4SiO^4 . Einbasische Säuren und einwerthige Basen können miteinander keine sauren, sondern nur neutrale Salze liefern. Die Lösungen der sauren Salze röthen gewöhnlich blaues Lackmuspapier.

Wird umgekehrt eine Basis mit einer Säure unvollständig gesättigt, oder wird zu dem neutralen Salz noch Basis hinzugefügt, so dass nicht nur alle Wasserstoffatome der Säure durch Metall ersetzt werden, sondern dies noch Hydroxylreste mit sich bringt, so entsteht ein basisches Salz; empirisch ist ein solches eine Verbindung eines neutralen Salzes mit 1 oder n Molecülen Basis.

Ein Beispiel eines basischen Haloidsalzes, in welchem das Hydroxyl einer Basis nur zum Theil durch einen Säurerest ersetzt ist, gibt der Laurionit $\text{Pb}[\text{OH}]\text{Cl}$, dadurch entstanden zu denken, dass in $\text{Pb}[\text{OH}]^2$ nur 1 $[\text{OH}]$ durch Cl vertreten wird (die Formel kann auch als Verbindung des neutralen Haloidsalzes mit Basis, $\text{PbCl}^2.\text{Pb}[\text{OH}]^2$ geschrieben werden).

Eine Gruppe von basischen Salzen kann auch von einer Säure abgeleitet werden, in welcher der Wasserstoff nicht durch Metall, sondern durch basische Atomgruppen, wie die einwerthigen $[\text{Mg}.\text{OH}]$, $[\text{Zn}.\text{OH}]$, $[\text{AlO}]$, $[\text{Al}.\text{OH}^2]$, die zweiwerthigen $[\text{Pb}^2\text{O}]$, $[\text{Al}.\text{OH}]$ ersetzt ist.

Beispiele sind: Malachit (darstellbar durch $\text{CuCO}^3.\text{Cu}[\text{OH}]^2$ oder auch $[\text{Cu}.\text{OH}]^2\text{CO}^3$, indem in H^2CO^3 die 2 Wasserstoff durch 2 des einwerthigen $[\text{Cu}.\text{OH}]$ ersetzt sind. — Adamin ($= \text{Zn}^3[\text{AsO}^4]^2.\text{Zn}[\text{OH}]^2$ oder $\text{Zn}[\text{Zn}.\text{OH}]\text{AsO}^4$, indem in H^3AsO^4 von den 3 Wasserstoff 2 durch 1 Zn, 1 durch das einwerthige $[\text{Zn}.\text{OH}]$ ersetzt werden. — Lanarkit ($= \text{PbSO}^4.\text{PbO}$ oder $[\text{Pb}^2\text{O}]\text{SO}^4$, abgeleitet von H^2SO^4 durch Ersatz von 2 H durch das zweiwerthige $[\text{Pb}^2\text{O}]$. — Andalusit (Al^2SiO^5) ist so in der Schreibweise $\text{Al}[\text{AlO}]\text{SiO}^4$ das basische Salz der Orthokieselsäure H^4SiO^4 .

Hierher gehören auch die wasserstofffreien basischen Haloidsalze (Oxychloride), z. B. Matlockit ($= \text{PbCl}^2.\text{PbO}$ oder $[\text{Pb}^2\text{O}]\text{Cl}^2$, abgeleitet von 2HCl durch Ersatz von 2 H durch das zweiwerthige $[\text{Pb}^2\text{O}]$).

Ein Beispiel eines basischen Sulfosalzes wäre der Jordanit, $\text{Pb}^4\text{As}^2\text{S}^7$, deutbar als $\text{Pb}^3\text{As}^2\text{S}^6.\text{PbS}$; das erste Glied ist neutrales Salz der Sulfosäure H^3AsS^3 .

Doppelsalze sind moleculare, nach festen Verhältnissen erfolgende Verbindungen von zwei oder mehreren verschiedenartigen Salzen, die keine freien Valenzen darbieten. Dieselben erscheinen, meist wasserhaltig, im Mineralreich als:

- 1) Verbindungen von zwei Sauerstoffsalzen, z. B. Glauberit $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot \text{CaSO}^4$; Syngenit $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{CaSO}^4 + \text{H}_2\text{O}$; Kali-Alaun $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{Al}^2\text{S}^3\text{O}^{12} + 24\text{H}_2\text{O}$; oder das dreifache Salz Polyhalit $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{MgSO}^4 \cdot 2\text{CaSO}^4 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Verbindungen von einem Sauerstoffsalz und einem Haloidsalz, z. B. Kainit $\text{MgSO}^4 \cdot \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 3) Verbindungen von zwei Haloidsalzen, z. B. Kryolith $6\text{NaF} \cdot \text{Al}^2\text{F}^6$; Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}^2 + 6\text{H}_2\text{O}$.
- 4) Verbindungen von zwei Sulfosalzen, z. B. Bournonit.

In den Doppelsalzen pflegen die einzelnen nur durch schwache Anziehungen mit einander verbunden zu sein, z. B. beim Glauberit, welcher in Wasser zu Natriumsulfat und Gyps zerfällt. Für die wahren Doppelsalze ist es wahrscheinlich, dass die einzelnen darin enthaltenen Verbindungen für sich in einer Lösung bestanden, und dann erst im Augenblick der Krystallisation, mit oder ohne Wasseraufnahme, sich vereinigt haben. Da aber in den meisten Fällen hierfür der wirkliche Beweis noch fehlt, so werden dergleichen Substanzen vielfach mit demselben Recht auch als chemische Verbindungen betrachtet. Für den Alaun ist allerdings die Doppelsalznatur deshalb wahrscheinlich, weil zufolge *Thomsen* beim Zusammentreffen einer Lösung mit Gehalt von $\text{Al}^2[\text{SO}^4]^3$ und einer solchen mit K^2SO^4 keine merkliche Wärmeentwicklung erfolgt, wie dies bei jeder wirklichen chemischen Verbindung stattfindet. Uebereinstimmend verhält es sich beim Carnallit. — Uebrigens werden die Doppelsalze noch dadurch charakterisirt, dass sich die physikalischen Eigenschaften derselben (im Gegensatz zu den isomorphen Mischungen) aus denjenigen der betreffenden Componenten nicht ableiten lassen.

Die eigentlichen Doppelsalze müssen übrigens von den isomorphen Mischungen getrennt gehalten werden; dies sind Vereinigungen von Salzen, bei welchen die einzelnen Glieder untereinander isomorph sind und sich in beliebigen Verhältnissen gegenseitig vertreten können, z. B. Olivin $x\text{Mg}^2\text{SiO}^4 + y\text{Fe}^2\text{SiO}^4$; Wolframit $x\text{MnWO}^4 + y\text{FeWO}^4$.

Sehr selten sind im Mineralreich die Verbindungen von einem schwefel- und einem sauerstoffhaltigen Glied, z. B. Rothspießglanz oder Antimonblende $\text{Sb}^2\text{S}^2\text{O}$, welches eine Verbindung von 2 Mol. Schwefelantimon und 4 Mol. Antimonoxyd ($2\text{Sb}^2\text{S}^3 \cdot \text{Sb}^2\text{O}^3$) ist; oder der Voltzin $\text{Zn}^5\text{S}^4\text{O}$, eine Verbindung von 4 Mol. Schwefelzink und 1 Mol. Zinkoxyd ($4\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$).

§ 446. Bedeutung des Wassers in den Mineralien. Sehr viele Mineralien liefern beim schwächeren oder stärkeren Erhitzen Wasser; der Grund davon ist nach den jetzigen Vorstellungen ein dreifacher, indem nämlich 1) das Mineral mechanisch zwischen seinen Partikeln Wasser eingeschlossen enthält (vgl. Flüssigkeitseinschlüsse § 69); 2) das Wasser als solches in Krystallen molecular eingelagert ist, und 3) das Wasser überhaupt nicht als solches ursprünglich in den Krystallen vorhanden ist, sondern erst in starker Hitze durch den Zusammentritt von atomistisch gebundenem Wasserstoff und Sauerstoff darin entsteht.

Solche Körper, welche den Wasserdampf aus der Luft anziehen, z. B. das Kochsalz mit einem Gehalt an Chlormagnesium, heissen hygroskopische. Dies

mechanisch aufgenommene Wasser nennt man auch Decrepitationswasser, weil in Folge seiner Ausdehnung beim Erwärmen die Krystalle decrepitiren.

Grösseres Interesse verdient das in den Krystallen vorhandene Krystallwasser, von welchem man gewöhnlich annimmt, dass es als H_2O vermöge der Wirksamkeit molecularer (d. h. Krystallisations-) Kräfte in verdichtetem Zustand gesetzmässig zwischen den Molecülen der Substanz gelagert ist; es gilt die Vorstellung, dass es nur durch schwache Anziehung angefügt, nicht aber durch Valenzen angekettet sei. Sehr viele Oxysalze (unter den Mineralien z. B. Glaubersalz, Soda, Tinkal, Alaun, Gyps, Haarsalz, Vitriole) nehmen nämlich bei ihrem Uebergang aus dem gelösten Zustand in den krystallinischen eine gewisse Menge Wasser auf, welches zum Bestehen ihrer Krystallgestalt unentbehrlich ist. Seine Menge beträgt ein oder mehre Molecüle, und hängt im Allgemeinen, wie namentlich künstliche Salze zeigen, oft von der Temperatur ab, bei welcher die Substanz krystallisirt.

† Mol. Krystallwasser wird auch mit aq. (aqua) bezeichnet. So ist Gyps $CaSO_4 + 2H_2O$, ganz anders krystallisirend, als das wasserfreie Kalksulfat; Bittersalz $MgSO_4 + 7H_2O$; Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10H_2O$; Natrolith $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$. — Das Natriumsulfat (schwefelsaures Natron) schießt künstlich aus derselben Auflösung wasserfrei und als Hydrat mit verschiedenen Molecülen Krystallwasser an, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger ist. — Aus einer gesättigten Lösung von Chlornatrium entstehen bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Kochsalzwürfel $NaCl$, bei Temperaturen unter $0^\circ C.$ monokline Krystalle von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$. — Verdampfen einer heissen Lösung des rhombischen Bittersalzes $MgSO_4 + 7H_2O$ liefert monokline Krystalle der Substanz $MgSO_4 + 6H_2O$.

Das Krystallwasser wird aus den dasselbe enthaltenden Körpern meistens leicht getrennt, sei es durch bloßes Liegen an trockener Luft (z. B. Kupfervitriol, Eisenvitriol), oder durch mässiges Erhitzen. Die wasserfrei gewordenen Substanzen nehmen dasselbe aber gern unter geeigneten Umständen, bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft wieder auf.

Der Gyps nimmt zwar diejenigen Quantitäten Wasser, welche bei einer Erhitzung zwischen 100° und 200° ausgetrieben sind, beim Befeuchten wieder auf und regenerirt sich wieder zu Gyps. Ist aber durch stärkeres Erhitzen auch die letzte Wassermenge verloren gegangen, so hat er sich »todtgebrannt«, d. h. er nimmt nun beim Befeuchten überhaupt kein Wasser mehr auf, bleibt bloß Calciumsulfat.

Manche Salze, welche reich an Krystallwasser sind, besitzen für die einzelnen Molecüle desselben verschiedene Anziehung und lassen dasselbe so beim Erhitzen ruckweise oder in Pausen entweichen. Der Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$ verliert beim ersten Erhitzen 3 Mol. Wasser, bei der ferneren Temperatursteigerung stockt die Wasserabgabe, dann entweichen 3 weitere Mol., und erst nach einer abermaligen Pause verschwindet beim stärksten Erhitzen das letzte Mol. Wasser. Dies Verhalten würde durch die Formel $FeSO_4 + H_2O + 3H_2O + 3H_2O$ ausgedrückt. Diejenige für das Bittersalz mit ebenfalls 7 Mol. Wasser wäre darnach $MgSO_4 + H_2O + 5H_2O + H_2O$, die abermals abweichende für den Zinkvitriol $ZnSO_4 + H_2O + H_2O + 5H_2O$ (zufolge Müller-Erxbach). Der Kupfervitriol verliert von seinen 5 Mol. Wasser bei 100° vier, das fünfte geht erst bei 200° weg.

Ganz anders verhält es sich nun mit demjenigen Wasser, welches zwar auch beim Erhitzen einer Substanz zum Vorschein kommt, aber nach aller Wahrscheinlichkeit nicht fertig gebildet als solches darin präexistirte, sondern ein Product des Erhitzens ist, indem es erst in Folge einer inneren Umsetzung entsteht,

welche in einer wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindung erfolgt. Man stellt sich vor, dass seine beiden Bestandtheile in unmittelbarer chemischer, d. h. atomistischer Verbindung mit den Atomen der Substanz vorhanden sind, welche H und O als Hydroxyl [OH] enthält. Im Allgemeinen wird dieses Wasser erst in der Glühhitze frei und von der desselben beraubten Substanz nicht wieder direct aufgenommen; es heisst auch Hydratwasser, Constitutionswasser, basisches oder chemisch gebundenes Wasser.

Zu solchen Verbindungen gehören die Basen oder Hydroxyde (S. 287) mit den allgemeinen Formeln $\text{R}^{\text{I}}[\text{OH}]$, $\text{R}^{\text{II}}[\text{OH}]^2$, $\text{R}^{\text{III}}[\text{OH}]^3$ u. s. w., welche, indem sie durch Verbindung von H^2 mit O Wasser austreten lassen, zu Basisanhydriden oder Metall-oxiden werden. Das natürlich und krystallisirt als Hydrargillit vorkommende Aluminiumhydroxyd (die Basis der Thonerdesalze) $\text{Al}[\text{OH}]^3$ verliert erst bei 200° Wasser und zwar zunächst nur 2 Molecüle, wodurch es sich in $\text{AlO}[\text{OH}]$ verwandelt, eine Verbindung, welche auch als Diaspor natürlich vorkommt. Diese fängt dann ihrerseits erst bei einer Erhitzung auf mehr denn 450° an sich zu zersetzen, und erst in starker Glühhitze entweicht das letzte Mol. Wasser, nach dessen Abgabe sie zu Al^2O^3 , dem Thonerdeanhydrid (sog. Thonerde) wird. Auch der mit dem Diaspor isomorphe Manganit $\text{MnO}[\text{OH}]$ gibt erst in starker Glühhitze das durch Zusammentritt gebildete Wasser ab; ebenso verhält sich der Goethit $\text{FeO}[\text{OH}]$.

Früher war man der Ansicht, dass das Wasser in derartigen H und O enthaltenden Mineralien als solches, als Krystallwasser präexistire, und schrieb daher die Formel des Hydrargillits $(\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O})$; die des Diaspors $(\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O})$; die des Goethits $(\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O})$.

Das Wasser entweicht also auch als Product beim Erhitzen derjenigen Mineralien, welche als basische Salze Verbindungen von neutralen Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten, Arsenaten mit Hydroxyden sind (vgl. S. 290); z. B. Malachit CuCO^3 . $\text{Cu}[\text{OH}]^2$; Zinkblüthe ZnCO^3 . $2\text{Zn}[\text{OH}]^2$; Libethenit $\text{Cu}^3[\text{PO}^4]^2$. $\text{Cu}[\text{OH}]^2$. Hierher gehört auch der sehr belehrende Brochantit, CuSO^4 . $3\text{Cu}[\text{OH}]^2$, welcher erst bei 300° Wasser verliert und dann nach *Ludwig* in der That ein Gemenge von Kupfersulfat und Kupferoxyd zurücklässt.

Vormals hielt man auch dies hier entstehende Wasser für als solches präexistirendes Krystallwasser und schrieb demzufolge die Formel des Malachits $2\text{CuO} \cdot \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$; die der Zinkblüthe $3\text{ZnO} \cdot \text{CO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Sehr bemerkenswerth ist das Wasser, welches aus gewissen Silicaten erst in starker Glühhitze frei wird; *Damcur* zeigte zuerst, dass der stets als wasserfrei erachtete Euklas alsdann 6 pCt. Wasser verliert; ferner ist dies der Fall beim Turmalin, Epidot, Vesuvian, Staurolith, Talk u. s. w. Dieses Verhalten geleitet auf die Vorstellung wasserstoffhaltiger Silicate. Doch ist es nicht exact festzustellen, ob jene Mineralien das Wasser nicht etwa als solches enthalten.

Immerhin ist es in vielen Fällen schwer zu entscheiden, ob das entweichende Wasser Krystallwasser oder ein Product ist, so dass mancherlei Zweifel und Unsicherheit betreffs der von ihm gespielten Rolle bestehen. Im Allgemeinen hält man, wie schon angeführt, daran fest, das erst in der Glühhitze entweichende Wasser als ein Product zu betrachten, obschon einerseits mitunter ein Theil unzweifelhaften Krystallwassers noch in grosser Hitze hartnäckig gebunden bleibt,

und es anderseits auch hydroxylhaltige Verbindungen gibt, welche schon in verhältnissmässig niedriger Temperatur sich zu zersetzen und Wasser zu liefern anfangen. Eine allgültige experimentelle feste Grenze zwischen Krystallwasser und sog. chemisch gebundenem Wasser kann vorläufig nicht gezogen werden.

Die Annahme eines bestimmten Temperaturgrades als Grenzscheide zwischen beiden, unterhalb deren das Krystallwasser, oberhalb deren das Constitutionswasser entweichen soll, ist ziemlich willkürlich. Auch das chemisch gebundene Wasser wird als solches erst allmählich, nicht sämmtlich bei einer bestimmten Minimaltemperatur abgegeben. Eine wichtigere Unterscheidung würde die Wiederaufnahmefähigkeit eines Theiles des Wassers sein, welches dann wohl als Krystallwasser zu betrachten wäre, obgleich es nicht als ausgeschlossen gelten kann, dass auch chemisch gebundenes Wasser wieder aufnahmefähig ist.

Die sehr verschiedenen Temperaturen, in welchen bei gewissen Mineralien erst der eine und dann der andere Theil Wasser frei wird, haben die Schlussfolgerung erzeugt, dass hier das Wasser theilweise als Krystallwasser vorhanden sei, theilweise als Product erst entstehe. So entweicht aus dem Serpentin, welcher im Ganzen 2 Mol. Wasser enthält, die Hälfte desselben schon bei schwachem Glühen, die andere Hälfte erst nach längerem und starkem Glühen. *Rammelsberg* zog daher vor, seine Formel nicht $\text{Mg}^3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{H}^2\text{Mg}^3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ zu schreiben. Eine ähnliche Vorstellung verbindet man auch z. B. mit der Constitution des Wavellits, wenn man seine Formel nicht $(\text{Al}^2)^3\text{P}^4\text{O}^{19} + 12\text{H}_2\text{O}$, sondern $4\text{Al}[\text{P}^4\text{O}^{19}].2\text{Al}[\text{OH}]^3 + 9\text{H}_2\text{O}$ schreibt, ihn also als bestehend auffasst aus Aluminiumphosphat, Aluminiumhydroxyd und 9 Mol. Krystallwasser.

Namentlich gilt das Vorstehende noch bezüglich mancher wasserhaltiger Zeolithe; der Stilbit z. B. führt auf die Zusammensetzung $\text{CaAl}^2\text{Si}^6\text{O}^{16} + 6\text{H}_2\text{O}$; von seinen ca. 46 pCt. Wasser (6 Mol.) werden bei 200° Temperatur erst 44,5 pCt. (5 Mol.) ausgetrieben, und nur diese, welche von dem Mineral auch wieder aufgenommen werden können, erachtet man als Krystallwasser; die letzten Procente des Wassers (4 Mol.) entweichen erst in der Glühhitze als Product, und darnach gestaltet sich die Formel des Stilbits zu $\text{H}^2\text{CaAl}^2\text{Si}^6\text{O}^{17} + 5\text{H}_2\text{O}$. Uebereinstimmend damit beobachtete *Mallard*, dass der Verlust der ersten Mol. Wasser von ganz graduellen Aenderungen in der Orientirung und dem Winkel der optischen Axen begleitet ist, unter Erhaltung der krystallinischen Structur; die nach der Erhitzung der freien Luft ausgesetzte Stilbitplatte nimmt nach 24 Stunden wieder den ursprünglichen optischen Zustand an, während sie den durch Erhitzung hervorgebrachten behält, wenn man sie in Canada-balsam einkittet und so die Wasseraufnahme durch den Luftzutritt verhindert.

Uebrigens ist es nicht zu leugnen, dass durch die Vorstellung von wasserstoffhaltigen Silicaten manche früher (als man Wasser als solches darin voraussetzte) unerklärliche Beziehungen des Isomorphismus leicht begreiflich werden, und dass in vielen Fällen die Constitution der betreffenden Mineralien sich vereinfacht, indem z. B. der Wasserstoff als Vertreter von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen aufgefasst wird.

§ 447. Ableitung der Formel. Die quantitative Analyse gewährt Aufschluss über die Gewichtsverhältnisse der in einem Mineral vorhandenen Stoffe, indem man das Mineral entweder direct in seine Bestandtheile zerlegt und diese gewogen werden, oder indem es zwar auch zerlegt, aber jeder Stoff in eine neue Verbindung übergeführt wird, welche alsdann zur Gewichtsbestimmung gelangt. Nach Ausführung dieser Analyse ist es die Aufgabe, die Zusammensetzung des Minerals durch eine Formel auszudrücken. Wenn man die aus der Analyse sich ergebenden procentarischen Gewichtsmengen der einzelnen Elemente durch die Atomgewichte der betreffenden dividirt, so erhält man die relative Anzahl der

Atome, mit welcher das Element an der Mineralverbindung theilhaftig ist. Gibt die Analyse die Oxyde, so werden deren Procente durch die Moleculargewichte dividirt, z. B. diejenigen der Kieselsäure SiO_2 durch $28,4 + (2 \times 16) = 60,4$; die der Thonerde Al_2O_3 durch $(2 \times 17,1) + (3 \times 16) = 102,2$. Abweichungen von der hier erforderlichen Einfachheit der Verhältnisszahlen können ihren Grund in einer Verunreinigung des untersuchten Minerals durch beigemengte fremde Substanzen, oder in einer bereits eingetretenen theilweisen Umwandlung desselben, oder in Fehlern und Versäumnissen bei der chemischen Analyse, oder in der nicht absolut richtigen Bestimmung der Atomgewichte selbst besitzen. Da die Mineralformel nur die wesentlichen Bestandtheile enthalten soll, so werden mitanalysirte unzweifelhafte mechanische Beimengungen und Verunreinigungen, sowie augenscheinlich bloss zufällig vorhandene fremde Stoffe in der Regel abgezogen und die Zahlen der Analyse dann wieder auf 100 Procent berechnet.

Sind gewisse Elemente nur in sehr kleinen Quantitäten vorhanden, so werden sie bei der Berechnung der Formel mit denjenigen vorwaltenden vereinigt, welche sie als gleichwerthig gewissermassen ersetzen; so werden sehr geringe Mengen von K_2O zu Na_2O , von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 , von Fe zu Co, von As_2O_5 zu P_2O_5 gezählt und umgekehrt.

Ein Eisenkies von der Grube Heinrichsseggen bei Müsen lieferte nach *Schnabel* 46,5 pCt. Eisen und 53,5 pCt. Schwefel; da nun das Atomgewicht von Fe = 56, dasjenige von S = 32,06, so verhalten sich die Atome von Fe und S wie $\frac{46,5}{56} : \frac{53,5}{32,06} = 0,8304 : 1,669$, oder wie 4 : 2,01, wofür man unbedenklich 1 : 2 setzen kann. Es ist daher der Eisenkies Doppelschwefeleisen, FeS_2 . Umgekehrt lässt sich nun hieraus die procentarische Zusammensetzung des normalen oder idealen Eisenkieses berechnen, welche 46,70 pCt. Eisen und 53,30 Schwefel ergibt; jene Analyse hatte also 0,20 pCt. Eisen zu wenig, und 0,20 Schwefel zu viel geliefert.

Kupferglanz, von *Scheerer* analysirt, ergab an Procenten: 79,12 Kupfer, 20,36 Schwefel (und 0,28 Eisen, von welchem bei der auszuführenden Berechnung abgesehen wird). Das Atomverhältniss von Cu (Atg. 63,6) und S ist daher $\frac{79,12}{63,6} : \frac{20,36}{32,06} = 1,244 : 0,635$ oder 2 : 1,024; der Kupferglanz daher Halbschwefelkupfer Cu_2S .

Bei der Analyse des Weissbleierz von Griesberg in der Eifel erhielt *Bergemann*: 83,51 pCt. Bleioxyd und 16,36 Kohlensäure; das Erz besteht daher in Procenten aus 77,52 Blei, 4,46 Kohlenstoff, 17,89 Sauerstoff; und diese drei Stoffe stehen vermöge ihrer Atg.e in dem Atomverhältniss $\frac{77,52}{206,9} : \frac{4,46}{12} : \frac{17,89}{16} = 0,374 : 0,372 : 1,117$, oder 4 : 4 : 3, weshalb das Weissbleierz PbCO_3 ist. Auf dieselbe Formel gelangt man auch, wenn die in der Analyse angegebenen Sauerstoffverbindungen zu Grunde gelegt werden; alsdann ist 83,51 durch das Verbindungsgewicht des Bleioxyds ($\text{PbO} = 206,9 + 16 = 222,9$, sowie 16,36 durch das der Kohlensäure ($\text{CO}_2 = 12 + 32 = 44$ zu dividiren. Da das Verhältniss der Quotienten $0,374 : 0,372 = 1 : 1$, so ist das Weissbleierz nach älterer Schreibweise $\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$.

Während bei den vorstehenden Substanzen die berechnete Formel keine weitere Deutung zulässt oder bedarf, erscheint eine solche bei anderen Verbindungen möglich oder angemessen.

Dunkles Rothgültigerz aus Mexico besteht nach *Wöhler* in Procenten aus 60,2 Silber, 24,8 Antimon, 18,0 Schwefel. Das Atomverhältniss der drei Stoffe ist

demnach $\frac{60,2}{107,93} : \frac{21,8}{120} : \frac{18,0}{32,06} = 0,558 : 0,182 : 0,560$, oder $3 : 1 : 3$; es ist somit das Rothgültigerz Ag^3SbS^3 und sein Moleculargewicht nach dieser Formel $(3 \times 107,93) + 120 + (3 \times 32,06) = 539,97$. — Man sieht hier schon, dass es das Silbersalz einer Sulfosäure und zwar der sulfantimonigen Säure H^3SbS^3 (3Ag statt 3H) ist; jedoch kann man dasselbe auch nach etwas älterer Auffassung (S. 289) als eine Verbindung von Schwefelsilber (der Sulfobasis) mit Schwefelantimon (der Sulfosäure) betrachten; da nun das erstere Ag^2S , das letztere Sb^2S^3 ist, so würde dann die Formel des Erzes (durch Multiplication sämtlicher Atomquotienten mit 2) als $\text{Ag}^6\text{Sb}^2\text{S}^6$ gedacht werden, welche sich darauf in $3\text{Ag}^2\text{S} \cdot \text{Sb}^2\text{S}^3$ auseinanderlöst; bei dieser Deutung ist aber auch sein Moleculargewicht $2 \times 539,97 = 1079,94$.

Berthier untersuchte einen Feldspath (Adular) vom St. Gotthard; die angegebene Zusammensetzung und die daraus berechneten Elemente sind in Procenten folgende:

			Atomgew.	Quot.
Kieselsäure	64,49 = Silicium	30,32	28,4	1,069
Thonerde	18,48 = Aluminium	9,80	27,1	0,362
Kali	17,03 = Kalium	44,14	39,15	0,362
	(Sauerstoff 45,74)	16		2,859

Da sich also die Atome von Kalium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff wie $0,362 : 0,362 : 1,069 : 2,859$, oder wie $1 : 1 : 3 : 8$ verhalten, so wäre der Adular, indem nichts über die Moleculargrösse bekannt ist, KAlSi^3O^8 . Unter der Annahme aber, dass eine Aluminium-Verbindung 2 Atome $\text{Al} = (\text{Al}^2)$ oder ein Multiplum davon enthält, ergäbe sich durch Verdoppelung der Atomzahlen der Adular als $\text{K}^2(\text{Al}^2)\text{Si}^6\text{O}^{16}$.

Ob in der Formel eines Salzes die Basis oder die Säure vorangestellt wird, ob man schreibt BaSO^4 oder SO^4Ba , ist an sich gleichgültig; hier ist dem z. Z. noch viel weiter verbreiteten ersteren Verfahren der Vorzug gegeben.

Formeln dieser Art, welche blos die in der Verbindung enthaltenen Elemente einfach nach deren gegenseitigem Atomverhältniss aufzählen, heissen empirische Formeln. Sie sind es, welche bei einer grossen Reihe von Mineralsubstanzen (z. B. bei den meisten Silicaten) das einzig sicher Festgestellte ergeben. Da eine solche Formel aber nur ein gegenseitiges Verhältniss der Stoffe darstellt, so kann sie an sich in allen ihren Gliedern mit jeder beliebigen Zahl multiplicirt (oder vermittels Division durch eine gemeinsame Zahl vereinfacht) werden. Während man gewöhnlich den Ausdruck mit den kleinsten Coëfficienten schreibt, pflegt man in anderen Fällen — wenn man eine wahrscheinliche, die Grösse des Molecüls berücksichtigende Molecularformel zu geben beabsichtigt, oder wenn die Molecularformel verwandter natürlicher oder künstlicher Verbindungen dazu auffordert, oder wenn man der Gruppierungsweise der Stoffe gerecht zu werden gedenkt — höhere Atomverhältnisszahlen anzunehmen. So gibt man wohl dem Rutil den Ausdruck Ti^2O^4 (nicht TiO^2), weil er mit dem Zirkon ZrSiO^4 isomorph ist, zieht vor, den Kupferkies $\text{Cu}^2\text{Fe}^2\text{S}^4$ (nicht CuFeS^2) zu schreiben, weil er als die Verbindung $\text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{Fe}^2\text{S}^3$ gedeutet wird. Doch muss bedacht werden, dass die directe Ermittlung der thatsächlichen Molecularformel unzweifelhaft nur auf Grund der Bestimmung der Dampfdichte gelingt und daher für Mineralien sozusagen ausgeschlossen ist.

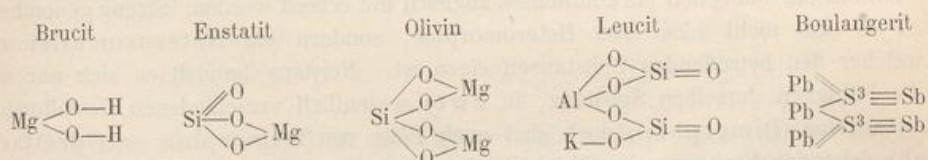
Da die empirischen Formeln namentlich bei der Betheiligung zahlreicher Elemente oft keinen raschen und rechten Ueberblick über die Zusammensetzung einer Verbindung gewähren, so ist manchmal eine andere Formulirung bequemer, welche das nähere Analysenresultat zum Ausdruck bringt und die gefundenen Anhydride

der Basen und Säuren als solche aufführt. So würde die obige Formel des Feldspaths $K^2(Al^2)Si^6O^{16}$ nach letzterer Schreibweise zu K^2O , $(Al^2)O^3$, $6SiO^2$, d. h. er ergibt bei der Analyse 4 Mol. Kali, 4 Mol. Thonerde, 6 Mol. Kieselsäure¹⁾.

Ausserdem hat sich noch hin und wieder die frühere dualistische Schreibweise erhalten (S. 289), welche auf der elektrochemischen Theorie von *Berzelius* beruht und auch in der Nomenclatur noch vielfach zur Geltung kommt. Zwar als solche theoretisch unberechtigt, bringt sie ebenfalls das Analysenresultat zum Ausdruck und prägt sich in vielen Fällen besonders leicht dem Gedächtniss ein.

Die Constitutionsformeln oder Structurformeln sind solche, welche zugleich die Gruppierung der in einer Verbindung enthaltenen Atome ausdrücken, indem sie nebenbei ein Bild davon geben, in welcher Weise die einzelnen Atome oder Atomgruppen im Molecül aneinander gelagert und gebunden sind.

Die empirische Formel des Calciumcarbonats $CaCO^3$ besagt nur, dass im Molecül dieser Verbindung 1 At. Calcium, 1 At. Kohlenstoff, 3 At. Sauerstoff vorhanden sind; die Constitutionsformel $O = C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} Ca$ drückt aber ausserdem noch aus, dass das Kohlenstoffatom mit den Sauerstoffatomen direct, mit dem Calciumatom indess nur durch Vermittelung zweier Sauerstoffatome verbunden ist. Jeder der Striche drückt eine Valenzeinheit aus. Die Constitutionsformeln für Brucit (H^2MgO^2), Enstatit ($MgSiO^3$), Olivin (Mg^2SiO^4), Leucit ($KAlSi^2O^6$), Boulangerit ($Pb^3Sb^2S^6$) würden sein:



Zwar bei manchen Mineralien, aber nur bei verhältnissmässig wenigen Silicaten ist es bis jetzt möglich gewesen, eine befriedigende Constitutionsformel (oder rationale Formel) zu gestalten, und selbst wo dies bei den letzteren der Fall ist, kann der stricte Beweis für ihre Richtigkeit nach unseren bisherigen Kenntnissen keineswegs immer erbracht werden²⁾; sehr häufig sind verschiedene Arten der Verkettung möglich, z. B. schon viererlei bei dem einfachen Aluminiumsilicat Al^2SiO^5 . Die Unsicherheit wird dadurch gesteigert, dass in den meisten Fällen nicht bekannt ist, ob einer Verbindung das einfachste oder ein höheres Moleculargewicht zukommt, z. B. im letzteren Falle $Al^4Si^2O^{10}$ zu setzen ist. — *Tschermak* hat für mehrere Silicate darauf hingewiesen, wie der ganz allmähliche Verlauf der natürlichen Umwandlungsprocesse zu einem Einblick in die Constitution dieser Verbindungen verhelfen

1) Es ist einleuchtend, dass solche Formeln mit noch grösserem Recht empirische genannt werden können. Selbstredend schliesst jene obige Formulierung keineswegs die Behauptung ein, dass Kaliumoxyd, Aluminiumoxyd u. s. w. als solche in dem Feldspath zugegen seien. Formeln dieser Art geben auch mehr Aufschluss zur Beurtheilung der chemischen Reactionen.

2) Die Schwierigkeit, die chemische Structur dieser complicirter zusammengesetzten Substanzen zu erforschen, ist vor Allem in deren grosser Beständigkeit begründet: im Gegensatz zu den organischen, einen allmählichen Abbau des Molecüls gestattenden Verbindungen sind die Veränderungen, welche man auf chemischem Wege künstlich an diesen Mineralien hervorbringen kann, sofort und lediglich derart energisch, dass dieselben dadurch völlig zerstört, und in Endproducte zerfällt werden, welche bei den verschiedenen gleichartig sind.

kann¹⁾ und *K. Haushofer* hat, in dieser Richtung weitergehend, ein besonderes Werk über die Constitution der natürlichen Silicate veröffentlicht²⁾.

§ 148. **Heteromorphie.** Ein paar, mit der chemischen Constitution der Mineralien innigst verbundene und für die Beurtheilung ihres Wesens äusserst wichtige Erscheinungen sind die Heteromorphie und Isomorphie.

Heteromorphie (oder Heteromorphismus, Polymorphie, Pleomorphie) ist die Fähigkeit einer und derselben (einfachen oder zusammengesetzten) Substanz, trotz gleicher procentarischer Zusammensetzung in wesentlich verschiedenen Formencomplexen zu krystallisiren. Mit dieser Verschiedenheit des morphologischen Charakters und der damit verknüpften Abweichung auch des inneren Aufbaus tritt aber zugleich eine Verschiedenheit der physischen Eigenschaften ein, und zwar nicht nur jener, welche wie z. B. die optischen bloß Consequenzen der abweichenden Krystallisation sind, sondern auch des specifischen Gewichts, der Löslichkeit, der Härte und des Schmelzpunkts (wenn auch die Gegensätze hinsichtlich der letztgenannten drei Verhaltensweisen, ebenso wie diejenigen bezüglich der Oxydations- und Lösungswärme, nur selten dargethan werden können). So zeigt, obschon die Analyse dieselben Resultate ergibt, das ganze Wesen ein durchaus verschiedenes Gepräge, und man könnte noch besser sagen, die Heteromorphie sei die Fähigkeit einer und derselben Substanz, wesentlich verschiedene Körper darzustellen, wodurch die amorphen Vorkommnisse zugleich mit erfasst werden. Streng genommen ist es also nicht bloß eine Heteromorphie, sondern ein Heterosomatismus, welcher den betreffenden Substanzen eigen ist. Meistens handelt es sich nur um die Fähigkeit derselben Substanz, in zwei wesentlich verschiedenen Gestaltungen aufzutreten (Dimorphie); doch sind auch Fälle von Trimorphie, von dreifach abweichender Verkörperungsfähigkeit einer Substanz bekannt. — Uebrigens ist es für den Begriff der Heteromorphie nicht erforderlich, dass die verschiedenen Gestalten auch verschiedenen Krystallsystemen angehören: selbst in einem und demselben Krystallsystem ist die Heteromorphie erfüllt, sofern nur die beiden oder mehr Formencomplexe Grunddimensionen besitzen, welche abweichend und — weil sonst das Gesetz der rationalen Axenschnitte verletzt würde — nicht aufeinander zurückzuführen sind, sowie in physikalischer Hinsicht, z. B. im spec. Gewicht differiren.

In mehreren Fällen lässt sich die Erscheinung durch das Experiment künstlich hervorrufen, indem ein und dieselbe Substanz unter verschiedenen Umständen zur Krystallisation in den abweichenden Formencomplexen gebracht werden kann.

Die erste entschiedene Hinweisung auf diese merkwürdige Erscheinung gab *Mitscherlich*, indem er zeigte, dass der Schwefel, wenn er aus dem geschmolzenen Zustand herauskrystallisirt, monokline Krystallformen von brauner Farbe und spec. Gew. 1,97 habe, während er, wie der natürlich vorkommende, rhombisch mit gelber Farbe und spec. Gew. 2,1 krystallisirt, sobald er sich auf dem Wege der Sublimation bildet oder durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten wird³⁾.

1) Mineral. Mittheilungen, ges. v. *Tschermak*, 1874. 93.

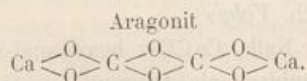
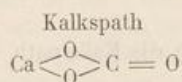
2) Die Constitution der natürl. Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen. Braunschweig 1874. — Vgl. auch *W. Vernadsky*, Zur Theorie d. Silicate, Z. f. Kryst. XXXIV. 1904. 37.

3) Nach *Pasteur* kann übrigens der Schwefel auch aus Schwefelkohlenstoff in gewöhnlicher Temperatur als monokline Prismen krystallisiren. *Barilari* erhielt durch Verdunstenlassen

Eine der frühesten Beobachtungen der Dimorphie ist sodann diejenige des kohlensauren Kalks, welcher rhomboëdrisch als Kalkspath, rhombisch als Aragonit krystallisirt, ferner diejenige des Eisenbisulfids als Eisenkies und Markasit.

Die als Heteromorphie bezeichnete Erscheinung, die Verschiedenheit der Krystallformen bei den empirisch gleich zusammengesetzten Körpern, kann nach unseren heutigen Vorstellungen zur Erklärung allgemein auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden; bei Atomverbindungen auf: a) verschiedene Anordnung einer gleichen Zahl von gleichartigen Atomen im chemischen Molecül (chemische Isomerie, Metamerie); b) verschiedene Zahl gleichartiger Atome im chemischen Molecül (chemische Polymerie); sodann bei Molecülverbindungen auf: a) verschiedene Lage der chemischen Molecüle im physikalischen Molecül (physikalische Isomerie, Metamerie); b) verschiedene Zahl der chemischen Molecüle im physikalischen Molecül (physikalische Polymerie).

Der Umstand, dass bei der Umwandlung der monoklinen Schwefelmodification in die rhombische eine ganz bestimmte Wärmemenge frei wird, macht es wahrscheinlich, dass es zweierlei Krystallmolecüle dieses Elementes gibt, welche aus einer verschieden grossen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind und zwar die des rhombischen Schwefels vermuthlich aus einer grösseren Anzahl als die des monoklinen, zuerst aus dem Schmelzfluss festgewordenen. — So hat man auch vorgeschlagen, das Molecül des Aragonits doppelt so gross anzunehmen ($\text{Ca}^2\text{C}^2\text{O}^6$) als das des Kalkspaths (CaCO^3) und die beiden Structurformeln zu schreiben:



Folgendes sind die bis jetzt unmittelbar bekannt gewordenen Fälle der Heteromorphie im Mineralreich; wo sie im Gebiet desselben Krystallsystems erfolgt, ist das abweichende Axenverhältniss der Grundformen angegeben.

Kohlenstoff, C: regulär als Diamant (spec. Gew. = 3,52); hexagonal als Graphit (spec. Gew. = 2,25)¹⁾.

Schwefelzink, ZnS: regulär als Zinkblende (sp. G. = 4,0); hexagonal als Wurtzit (sp. G. = 3,98).

einer Mischung von Alkohol und Schwefelammonium monokline Krystalle von Schwefel, welche sich bald trübten und in die rhombische Modification übergingen. Umgekehrt berichtet *von Rath* über bis 5 Mm. grosse rhombische Schwefelkrystalle ($\text{P.}\infty$), welche durch *Jacob* aus dem Schmelzfluss dargestellt wurden, sowie über die von *Silvestri* beobachteten gleichfalls rhombischen Krystalle, welche bei einem Brande der Grube Floristella durch Schmelzung entstanden. *Gernex* erhielt aus übersättigter Lösung in Toluol oder Benzol durch Eintauchen eines Krystalls der einen oder der anderen Modification die ganze Masse in demselben Krystallsystem. — *J. Reicher* wies nach, dass es für die beiden Schwefelmodificationen eine dem Schmelzpunkt analoge Umwandlungstemperatur gibt, oberhalb welcher sich der rhombische Schwefel in monoklinen, unterhalb welcher sich umgekehrt der monokline in rhombischen umwandelt; diese Temperatur ist bei einem Druck von 4 Atmosphären nicht weit von 95,6° entfernt.

1) Diamant und Graphit nehmen auf dem Gebiete der Dimorphie insofern eine besondere Stellung ein, als bei ihnen diejenige vollständige und durchgängige Verschiedenheit vorliegt, welche man bei den Elementen Allotropie nennt und hier durch die verschiedene Menge von Atomen im Molecül erklärt. Abgesehen von der Differenz der Krystallform und des spec. Gewichts ist der Diamant durchsichtig, nicht metallisch, von Härte 10, ein Nichtleiter der Elektrizität; der opake Graphit hat metallischen Habitus, Härte 1 und leitet die Elektrizität. Beide ergeben auch selbst abweichende Reactionen, indem nach *Brodie* Graphit, aber nicht Diamant, mit Kaliumchlorat und Salpetersäure zu Graphitsäure oxydirbar ist. — Ausserdem bildet der Kohlenstoff noch eine dritte amorphe Modification, wie sie in der Holzkohle vorliegt.

Eisenbisulfid, FeS_2 : regulär als Eisenkies (sp. G. = 5,1); rhombisch als Markasit (sp. G. = 4,86).

Doppelarsennickel, NiAs_2 : regulär als Chloanthit (sp. G. = 6,6); rhombisch (nach *Breithaupt*) als Weissnickelkies (sp. G. = 7,14).

Schwefelarsenkupfer, Cu_3AsS_4 : rhombisch als Enargit; monoklin als Luzonit.

Schwefelantimon Silber, Ag_3SbS_3 : hemimorph-rhomboëdrisch als Antimon Silberblende (sp. G. = 5,8); monoklin als Feuerblende (sp. G. = 4,2).

Schwefelantimonblei(-silber), $(\text{Pb}, \text{Ag})_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$: monoklin als Freieslebenit (sp. G. = 6,53); rhombisch als Diaphorit (sp. G. = 5,90).

Jodsilber, AgJ : hexagonal als Jodit; regulär-tetraëdrisch als Miersit.

Kieselsäure, SiO_2 : hexagonal als Quarz (sp. G. = 2,66)¹⁾; rhombisch (hexagonal, s. S. 250) als Tridymit (sp. G. = 2,3); vgl. auch Cristobalit.

Titansäure, TiO_2 : tetragonal als Rutil ($a : c = 1 : 0,6442$; sp. G. = 4,25); ferner tetragonal als Anatas ($a : c = 1 : 1,7784$; sp. G. = 3,9); rhombisch als Brookit (sp. G. = 4,05). Beispiel von Trimorphie²⁾.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 : regulär als Senarmontit (sp. G. = 5,3); rhombisch als Weissspiessglanz (sp. G. = 5,6).

Arsentrioxyd (arsenige Säure), As_2O_3 : regulär als Arsenikblüthe (sp. G. = 3,7); monoklin als Claudetit (sp. G. = 3,85).

Eisensulfat, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$: monoklin als Eisenvitriol; rhombisch als Tauriscit (nach *Volger*).

Kohlensaurer Kalk, CaCO_3 : hexagonal-rhomboëdrisch als Kalkspath (sp. G. = 2,7); rhombisch als Aragonit (sp. G. = 2,9)³⁾.

Thonerdesilicat, Al_2SiO_5 : rhombisch als Andalusit ($a : b = 0,9864 : 1$; sp. G. = 3,46); ausserdem in anderer rhombischer Form als Sillimanit ($a : b = 0,6873 : 1$; sp. G. = 3,24); triklin als Disthen (sp. G. = 3,66).

Kalithonerdesilicat, KAlSi_3O_8 : monoklin als Orthoklas (vgl. den speciellen Theil); triklin als Mikroklin.

Wismutsilicat, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$: regulär als Eulytin; monoklin als Agricolit.

Niobsaures Eisen, FeNb_2O_6 : tetragonal als Mossit; rhombisch als Columbit.

Tantalsaures Eisen, FeTa_2O_6 : tetragonal als Tapiolit; rhombisch als Tantalit.

Vgl. ausserdem noch im systematischen Theil: Kobaltglanz (regulär) und Glaukodot (rhombisch). — Speiskobalt (regulär) und Spathiopyrit (rhombisch). — Zinnober (trapezoëdrisch-tetartoëdrisch hexagonal) und Metacinnabarit (tetraëdrisch regulär). — Korynit (regulär) und Wolfachit (rhombisch). — Pachnolith und Thomsenolith (beide verschieden monoklin). — Laurionit (rhombisch) und Paralaurionit (monoklin). —

1) Unter dem krystallinisch-faserigen Chalcedon, dem Quarzin und Lutecit verbergen sich noch andere Ausbildungsweisen der Kieselsäure.

2) Die verwandte Zinnsäure ist sogar tetramorph: die als Zinnstein natürlich vorkommende entspricht blos dem Rutil; *Wunder* aber hat Krystalle derselben von der Form des Anatas, *Daubrée* solche von der Form des Brookits (*Comptes rendus*, T. 29. 227) künstlich dargestellt; *Michel Lévy* und *Bourgeois* gelang die Darstellung von hexagonaler Zinnsäure in starkglänzenden bis 4 Mm. grossen Tafeln, als Rückstand der mit heissem Wasser ausgelaugten Schmelze von Zinnsäure und Natriumcarbonat. Auf ähnliche Weise erzeugten sie auch Zirkonsäure in hexagonalen tridymitähnlichen Lamellen, nachdem *Nordenskiöld* aus Borax auskrystallisirte tetragonale Zirkonsäure erhalten hatte. Der in Brasilien und Ceylon vorkommende Baddeleyit ist nach *Hussak* und *Fletcher* monokline Zirkonsäure.

3) Ueber noch zwei andere neuerdings aufgeführte Modificationen des Calciumcarbonats, Conchit und Ktypeit, s. den Anhang.

Bleivitriol (rhombisch) und (?) Sardinian (nach *Breithaupt* monoklin). — Scheelbleierz (tetragonal) und Raspit (monoklin). — Granat (regulär) und Partschin (monoklin). — Zoisit (rhombisch) und Epidot (monoklin). — Enstatit (rhombisch mit $\infty P = 87^\circ$) und Anthophyllit (rhombisch mit $\infty P = 124\frac{1}{2}^\circ$). — Analcim (regulär) und Eudnophit (rhombisch?).

Unter den künstlich dargestellten Verbindungen ist die Heteromorphie noch weiter verbreitet; so z. B. bei dem salpetersauren Kali, dem traubensauren Lithion u. s. w. — Ein Beispiel dafür, dass von einer dimorphen Substanz nur die eine Modification in dem Mineralreich auftritt, die andere bloß künstlich dargestellt worden ist, liefert das Halbschwefelkupfer Cu_2S , welches als natürlicher Kupferglanz rhombische, bei der künstlichen Erzeugung auch reguläre Krystalle bildet. Solcher Fälle liegen recht zahlreiche vor; vgl. z. B. noch Natronsalpeter und Kalisalpeter.

Die verschiedenen Modificationen einer heteromorphen Substanz unterscheiden sich im Allgemeinen:

1. durch die Krystallform und die damit unmittelbar zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften (optisches Verhalten, Spaltbarkeit u. s. w.);
2. durch nicht mit der Form direct zusammenhängende physikalische Eigenschaften, wozu als mehr oder weniger bekannt gehören können: a) specifisches Gewicht (vgl. S. 299 und 300); b) Härte; z. B. der Gegensatz von Diamant und Graphit; Aragonit ist merkbar härter als Calcit; geringfügige Unterschiede treten wegen der unvollkommenen Methoden für die Härtebestimmung nicht so deutlich hervor. c) Leitung der Elektrizität; reguläres Cu_2S leitet dieselbe weit weniger gut als rhombisches (Kupferglanz); Graphit ist ein Leiter, Diamant nicht; d) Schmelzpunkt, wenn auch hier nur selten Gegensätze nachweisbar sind; rhombischer Schwefel schmilzt bei 113° , monokliner bei 120° ; e) Oxydations- und Lösungswärme; die Lösungswärme des regulären Antimonoxys in Flusssäure beträgt 9,5, die des rhombischen 10,4 Calorien;
3. durch das chemische Verhalten (ebenfalls nicht überall nachzuweisen): bei Aragonit und Calcit verhalten sich die Zeiten, in denen gleiche Mengen beider Mineralien von Salzsäure gelöst werden, wie 16 : 25; Kieselsäure ist als Quarz unlöslich in Kalilauge, als Tridymit darin löslich; Diamant wird von Oxydationsmitteln nicht merklich angegriffen, Graphit von ihnen zerstört; Wurtzit wird von kalter conc. Salzsäure viel rascher zersetzt als Zinkblende; Andalusit verwittert auf natürlichem Wege leicht, Disthen schwer (doch zeigen die beiden nach ihrem sonstigen Verhalten gegenüber künstlichen Reagentien nur ganz unerhebliche Unterschiede); Markasit fällt viel rascher der Oxydation und Vitriolescirung anheim, als Eisenkies;
4. durch die Umstände, unter denen sie entstehen; hier können von Belang sein: Temperatur, Druck, Concentration des Mediums, anderweitige Beschaffenheit des Mediums (z. B. Reinheit desselben oder gleichzeitige Gegenwart von fremden Substanzen, sog. Lösungsgenossen), unbewegter oder bewegter Zustand des Mediums, Geschwindigkeit der Bildung. Nach *G. Rose*, *H. Credner*, *M. Bauer* und *H. Vater* scheidet sich CaCO_3 aus kohlensäurehaltigem Wasser als Kalkspath ab: a) aus reiner kalter Lösung (als R); b) durch Diffusion aus Lösungen eines Kalksalzes (CaCl_2) und Carbonats (KHCO_3) sogar wenn ein Sulfat oder Baryumsalz als Lösungsgenosse vorhanden ist; c) aus alkalischsilicathaltigen Lösungen (flächenreiche Krystalle). Dagegen als Aragonit: a) aus reiner heisser Lösung (langprismatische spiessige Krystalle); b) durch Verdunsten einer Lösung, die Strontiumcarbonat, ein Blei- oder Baryumsalz oder Gyps enthält¹⁾. — Antimonoxyd bildet aus Lösungen bei hoher

¹⁾ Da man Kalksinter findet, die aus abwechselnden Lagen von Kalkspath und Aragonit bestehen, und wohl bei derselben Temperatur gebildet worden sind, so kann nicht immer eine

Temperatur rhombische, bei niedriger reguläre Krystalle; bei der Oxydation antimonhaltiger Mineralien vor dem Löthrohr entstehen nach *H. Fischer* beide Formen gleichzeitig und zwar die reguläre an den kühleren, die rhombische an den heisseren Stellen. Wird Titansäure in der Phosphorsalz-Löthrohrperle gelöst, so kann man in höherer Temperatur mikroskopische Formen von Rutil, in niedrigerer solche von Anatas herauskrystallisiren lassen. Aus MgSiO_3 -reichen Schmelzen entsteht bei langsamer Abkühlung rhombischer Enstatit, bei schneller ein monoklines oder triklines Magnesiumsilicat von derselben chemischen Zusammensetzung. In geschmolzenem Eisen gelöster Kohlenstoff krystallisirt daraus unter gewöhnlichem Atmosphärendruck als Graphit, unter hohem als Diamant.

Recht merkwürdig ist, dass sich die Heteromorphieen einer und derselben Substanz bisweilen unter anscheinend ganz übereinstimmenden Verhältnissen neben einander ausgebildet haben; so kommt an der Vorderen Eichamspitze in Tirol auf Gängen in einem stark zersetzten Chloritschiefer Brookit, Anatas und Rutil zusammen vor, ja nach *Weinschenk* finden sich diese drei Modificationen der Titansäure hin und wieder neben einander in demselben Quarzkrystall eingeschlossen. Auch zu Magnet Cove in Arkansas erscheinen alle drei vereinigt.

Die verschiedenen Verkörperungen einer und derselben Substanz zeigen bisweilen die Fähigkeit und Neigung, auch unter Erhaltung der äusseren Form innerlich in einander umzustehen, eine Paramorphose (S. 180) zu bilden. Mitunter ist man im Stande, künstlich die eine Modification in die andere überzuführen: wird z. B. Quarz scharf geglüht, so verwandelt er sich nach *G. Rose* in ein Aggregat von Tridymit, unter Erniedrigung seines spec. Gew. von 2,66 auf 2,3; Aragonit (sp. G. = 2,94) wird durch Erhitzen auf etwa 300° zu Kalkspath (sp. G. = 2,72); dabei beträgt die Umwandlungswärme 0,3 Calorien. Anatas, längere Zeit erhitzt, gewinnt das spec. Gew. des Brookits, beide noch stärker geglüht, nehmen das des Rutils an; bei dem Abkühlen bleibt Rutil bestehen. Andalusit und Cyanit gehen bei 1320° bis 1380° in Sillimanit über.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das rhombische Kalisulfat, welches, wie *Mallard* erkannte, oberhalb 630° für alle Farben (negativ) einaxig wird, sonach in die hexagonale Modification übergeht; auch das hexagonale Jodsilber verwandelt sich nach ihm und *Le Chatelier* bei 146° in die reguläre Modification, wie das dann eintretende isotrope Verhalten zeigt; dabei ändert sich die Farbe von Gelb in Roth.

Bemerkenswerth ist die bisweilen wahrgenommene Erscheinung, dass die Krystallformen dimorpher Substanzen, wenn sie auch verschiedenen Systemen angehören, doch in gewissen Zonen grosse Aehnlichkeit der Winkel zeigen.

Dies findet z. B. in auffallender Weise bei dem monoklinen und triklinen Kalifeldspath, bei den rhombischen und monoklinen Pyroxenen, bei rhombischen und monoklinen Gliedern der Vitriolgruppe statt. Der rhombische Zoisit ist vorwiegend entwickelt nach einem Prisma von $116^\circ 26'$, während an dem heteromorphen monoklinen Epidot $0P$ und $P\infty$, unter $116^\circ 18'$ gegeneinander geneigt, vorherrschen.

Von einer weiteren Ausdehnung der Heteromorphie auf Grund von Verhältnissen der Isomorphie kann erst im folgenden Paragraph die Rede sein. Erfahrungen aber, welche man beim Studium der optischen Structur von Krystallen gemacht hat, sind

Verschiedenheit der Temperatur als Ursache der verschiedenen Verkörperung der Substanz Calciumcarbonat angenommen werden. Dass die Aragonitform nicht oder nicht lediglich auf die Anwesenheit von Strontiumcarbonat in der Lösung zu schieben ist, zeigt die Thatsache, dass Kalkspath mit Strontiangehalt analysirt wurde.

ferner ebenfalls geeignet, den Kreis heteromorpher Substanzen in eigenthümlicher Weise zu erweitern: nach S. 250 wird angenommen werden müssen, dass die Boracitsubstanz gleichfalls dimorph ist; die eine Modification bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen genau würfelförmigen Complex doppeltbrechender (rhombischer) Zwillingslamellen, die andere ist jene isotrope reguläre, in welche bei höherer Temperatur der Krystall versetzt wird. Aehnlich verhält sich Tridymit, Leucit, Cristobalit.

§ 149. **Isomorphie.** So bezeichnet man die Fähigkeit zweier oder mehrerer (einfacher oder zusammengesetzter) verschiedener Substanzen von ähnlicher chemischer Constitution, in den Formen eines und desselben Formencomplexes zu krystallisiren oder ähnliche, und in ihren Grunddimensionen sehr nahe stehende Krystallformen zu bilden. Mit dieser Identität oder Aehnlichkeit der morphologischen Verhältnisse pflegt nun auch zugleich eine Aehnlichkeit derjenigen physischen Eigenschaften gegeben zu sein, welche von der Krystallform abhängen. *Mitscherlich* war es, welcher 1819 durch seine Beobachtungen an phosphorsauren und arsensauren Salzen die Lehre von der Isomorphie oder vom Isomorphismus zuerst begründete und den Satz aufstellte, dass analog zusammengesetzte Substanzen gleiche Krystallform besitzen. Die Zusammengehörigkeit ähnlicher Mineralien wird dadurch anschaulich gemacht und in ihren Ursachen erfasst.

Die Isomorphie findet zuvörderst für sehr viele regulär krystallisirende Substanzen statt, welche unter Erfüllung der übrigen Bedingungen in der That als isomorph gelten können, sobald nur der Charakter des Krystallsystems derselbe ist, d. h. sobald sie entweder holoëdrisch, oder in gleicher Weise hemiëdrisch ausgebildet sind (z. B. viele gediegene Metalle; Spinell, Chromit und Magnetit; Pyrit und Glanzkobalt). Da jedoch für alle regulären Mineralien die Dimensionen der Grundformen identisch sind, so ist die Isomorphie zwar vollständig vorhanden, aber grossentheils von geringerem Interesse. — Weit wichtiger wird die Erscheinung in den übrigen Krystallsystemen, deren Formencomplexe durch eine Dimensionsverschiedenheit der Grundform getrennt werden, und nur dann als wirklich isomorph (im engeren Sinne) zu betrachten sind, wenn die Grunddimensionen, wo nicht völlig, so doch sehr nahe dasselbe Verhältniss zeigen. In diesen Systemen findet nämlich grösstentheils keine wirkliche Isomorphie, d. h. keine absolute Identität der Form mit völlig gleichen Dimensionen, sondern nur Homöomorphie, d. h. eine sehr grosse Aehnlichkeit der Form mit beinahe gleichen Dimensionen statt.

Die wichtigsten Fälle der Isomorphie bei den nicht-regulären Mineralien bilden folgende Gruppen, deren einzelne Glieder analog zusammengesetzt sind:

Zirkon, Rutil, Polianit, Zinnstein; tetragonal, holoëdrisch;

Zirkon	ZrSiO_4	$a : c = 1 : 0,6404$	} Spaltb. nach ∞P mehr oder weniger vollkommen.
Rutil	TiTiO_4	$\gg = 1 : 0,6442$	
Polianit	MnMnO_4	$\gg = 1 : 0,6647$	
Zinnstein	SnSnO_4	$\gg = 1 : 0,6724$	

Scheelit, Scheelbleierz, Wulfenit; tetragonal, pyram.-hemiëdr.; hemim.

Kupferuranit und Zeunerit; tetragonal.

Wurtzit und Greenockit; hexagonal.

Arsennickel und Antimonnickel; hexagonal.

Korund und Eisenglanz (auch künstliches Cr_2O_3); hexagonal, rhomboëdr.

Kalkspath¹⁾, Manganspath, Eisenspath, Magnesitspath, Zinkspath; hexagonal, rhomboëdrisch;

Kalkspath	CaCO_3	Polkantenw. von R =	$105^\circ 5'$	} Spaltb. nach R.
Manganspath	MnCO_3	>	$106^\circ 56'$	
Eisenspath	FeCO_3	>	$107^\circ 0'$	
Magnesitspath	MgCO_3	>	$107^\circ 22'$	
Zinkspath	ZnCO_3	>	$107^\circ 40'$	

Apatit, Pyromorphit, Mimetesit, Vanadinit; hexagonal, pyramidal-hemiëdrisch.

Arsen, Tellur, Antimon, Wismut; hexagonal, rhomboëdrisch.

Willemit, Phenakit und Troostit; hexagonal, rhomboëdrisch.

Antimonsilberblende und Arsensilberblende; hexagonal, rhomboëdrisch; hemim.

Alunit und Jarosit; hexagonal, rhomboëdrisch.

Antimonglanz, Wismutglanz und Selenwismut; rhombisch.

Skleroklas, Zinckenit, Emplektit und Wolfsbergit; rhombisch.

Arsenkies und Wolfachit; rhombisch.

Enargit und Famatinit; rhombisch.

Aragonit, Cerussit, Strontianit, Witherit; rhombisch mit Zwillingsbildung.

		$\infty P : \infty P$	$\checkmark\infty : \checkmark\infty$	Spaltb.
Aragonit	CaCO_3	$116^\circ 12'$	$108^\circ 26'$	$\infty\checkmark\infty$ deutl., ∞P unvollk.
Cerussit	PbCO_3	$117^\circ 14'$	$108^\circ 16'$	∞P zieml. deutl.
Strontianit	SrCO_3	$117^\circ 19'$	$108^\circ 12'$	∞P deutl.
Witherit	BaCO_3	$117^\circ 48'$	$107^\circ 44'$	∞P deutl., $\infty\checkmark\infty$ unvollk.

Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol; rhombisch ohne Zwillingsbildung.

Manganit, Goethit und Diaspor; rhombisch.

Olivin, Forsterit, Fayalit, Tephroit, Monticellit, Glaukochroit; rhombisch.

Skorodit, Strengit und Reddingit; rhombisch.

Olivenit, Libethenit, Adamin; rhombisch.

Bittersalz und Zinkvitriol; rhombisch (hierher auch der künstliche Nickelvitriol).

Glaserit und Mascagnin; rhombisch.

Eisenvitriol und Kobaltvitriol; monoklin (hierher auch der künstliche Manganvitriol).

Vivianit und Kobaltblüthe (Hörnesit, Symplesit, Cabrerit); monoklin.

Pikromerit und Cyanochrom; monoklin.

Vgl. noch: Jamesonit, Dufrenoy'sit und Cosalit. — Parisit und Cordylit. — Mossit und Tapiolit. — Tantalit und Columbit. — Childrenit und Eosphorit. — Erinit, Dihydrat und Mottramit. — Wagnerit und Triploidit. — Kalkuranit, Uranocircit und Uranospinit. — Epidot, Piemontit, Hancockit und Orthit. — Harmotom, Desmin und Phillipsit. — Datolith, Homilit (Euklas) und Gadolinit. — Kentrolith und Melanotekit.

Von künstlichen Salzen sei als Beispiel aufgeführt die monokline Gruppe:

	$a : b : c$	$<\beta$
$\text{K}^2\text{Mg}[\text{SO}_4]^2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,7420 : 4 : 0,5003$	$104^\circ 55'$
$\text{K}^2\text{Zn}[\text{SO}_4]^2 + >$	$0,7446 : 4 : 0,5098$	$105^\circ 27'$
$\text{K}^2\text{Fe}[\text{SO}_4]^2 + >$	$0,7512 : 4 : 0,5111$	$104^\circ 16'$
$\text{K}^2\text{Ni}[\text{SO}_4]^2 + >$	$0,7374 : 4 : 0,4965$	$105^\circ 3'$

1) Wie insbesondere *Tschermak* hervorhob, ist der Kalkspath mit den übrigen rhomboëdrischen Carbonaten eigentlich bloß in der Krystallform und in der groben Spaltbarkeit ähnlich, während sich in allen übrigen Cohäsionserscheinungen, wie in den Aetzeindrücken, der Hervorbringung von Gleitflächen und Schlagfiguren ein durchgreifender Unterschied geltend macht.

	$a : b : c$	$< \beta$
$K^2Co[SO_4]^2 + 6H_2O$	0,7327 : 1 : 0,4705	104° 43'
$K^2Cu[SO_4]^2 + >$	0,7701 : 1 : 0,4932	108° 4'
$[NH_4]^2Mg[SO_4]^2 + >$	0,7376 : 1 : 0,4891	107° 6'
$Tl^2Mg[SO_4]^2 + >$	0,7422 : 1 : 0,5002	105° 52'

Es gibt Elemente, mit deren Vorhandensein in bestimmten Verbindungen sehr häufig eine Isomorphie der letzteren Hand in Hand geht, wenn auch diese Elemente als solche untereinander keineswegs sämmtlich isomorph sind. Reihen solcher Elemente sind:

Einwerthig: Cl, Br, J, auch F; ferner K, Na, Li; in einfachen Verbindungen auch $[NH_4]$ und K. — Zweiwerthig: S, Se, auch Te; weiterhin Be, Mg, Zn, Fe, Mn, Co, Ni; sodann Sr, Ba, Pb, bisweilen auch Ca. — Dreiwerthig: Al, Fe, Mn, Cr. — Vierwerthig: Zr, Ti, Sn, auch Si. — Fünferthig: P, As, V, Sb, auch Bi. — Sechswerthig: Mo, W, Cr. — Einwerthig und zweiwerthig: Ag und Cu, Na und Ca. — Dreiwerthig und vierwerthig: Al und Si in mehreren Silicaten.

Innerhalb eines und desselben (nicht-regulären) Krystallsystems können hemiëdrische und tetartoëdrische Substanzen isomorph sein, wie das Beispiel des rhomboëdrisch-hemiëdrischen Eisenglanzes (Polkantenwinkel von $R = 86^\circ$) und des die rhomboëdrische Tetartoëdrie zeigenden Titaneisens ($R = 85^\circ 55'$) erweist, deren Substanzen auch zweifelloso Mischkrystalle bilden.

Bei der Abgrenzung der Erscheinungen der Isomorphie sind, da es sich nicht um Identitäten, sondern nur um Aehnlichkeiten handelt, zwei Fragen zu beantworten, erstens wie weit der Begriff der morphologischen Aehnlichkeit, zweitens wie weit derjenige der chemischen Analogie gefasst werden soll.

Die morphologische Aehnlichkeit wird zunächst überall da zugegeben werden, wo Formen vorliegen, welche demselben Krystallsystem angehören und direct einander sehr nahekommende Winkeldimensionen besitzen. Wie gross in letzterer Hinsicht die Differenzen sein können, um noch das Vorhandensein einer Isomorphie anzuerkennen, muss von der speciellen Beurtheilung, namentlich der sonstigen übereinstimmenden Formentwicklung, von dem Gewicht der vorhandenen chemischen Analogie, von der Fähigkeit, sich an isomorphen Mischungen zu betheiligen, von der Auffassung verwandter Erscheinungen abhängen. So gelten Goethit und Manganit (rhomboëdrisch) noch als isomorph, obschon bei dem ersteren $\infty P 94^\circ 53'$ und $\infty P 117^\circ 30'$, bei dem letzteren $\infty P 90^\circ 40'$ und $\infty P 122^\circ 50'$ misst (demnach nicht unbeträchtliche Abweichungen vorliegen), weil der erstere $FeO[OH]$, der letztere entsprechend $MnO[OH]$ ist, und Eisen- und Manganverbindungen sonst so oft zweifellos isomorph sind; ebenso werden Markasit (FeS_2) und Arsenkies ($FeSAs$) als isomorph betrachtet, trotzdem die Winkel der Grundprismen bei beiden um $5^\circ 7'$ differiren.

Andererseits hat man aber auch innerhalb desselben Krystallsystems Mineralien von analoger Zusammensetzung dann noch als isomorph bezeichnet, wenn sie zwar ganz verschiedene Formen besitzen, aber diese Formen, indem auch sonst der allgemeine Habitus ähnlich ist, wenigstens noch nach rationalen und einfachen Verhältnissen aus einander ableitbar sind. Von diesem Gesichtspunkt aus galten z. B. die nach der allgemeinen Formel $RSiO_3$ zusammengesetzten monoklinen Mineralien Augit und Hornblende als isomorph, weil das Axenverhältniss $a : b : c$ bei dem ersteren 1,090 : 1 : 0,589, bei der zweiten 0,532 : 1 : 0,294 ist, somit sowohl die Axen a als auch die Axen c sich bei Augit und Hornblende wie ca. 2 : 1 verhalten. Das Hornblendeprisma ($124^\circ 30'$) würde, am Augitprisma ($87^\circ 6'$) auftretend, den einfachen Ausdruck $\infty P 2$ gewinnen, das Augitprisma in Combination mit dem Hornblendeprisma als $\infty P 2$ erscheinen; auch in den anderen Zonen sind so Hornblendeprismen an

Augitkrystallen krystallonomisch möglich und umgekehrt. — Ja *Rammelsberg* nannte *Topas* (Axen-Verh. nach ihm $0,528:4:0,954$) und *Andalusit* (A.-V. $= 0,998:4:0,701$), beide rhombisch krystallisirend, isomorph, weil die Axen a im Verhältniss $4:1,9$, die c im Verhältniss $4:3$ stehen. *G. Linck* geht auf diesem Gebiet noch weiter und setzt *Eisenspath* und *Titaneisen* mit gänzlich abweichender Spaltbarkeit und Grundform als isomorph, indem bei dem ersteren der Winkel $8R:0R = 82^{\circ} 28'$, bei letzterem der Winkel $5R:0R = 82^{\circ} 52'$, auch $4R$ des einen und $\frac{5}{2}R$ des anderen beinahe gleiche Neigung zu $0R$ haben. Bei solchen gezwungenen Zusammenstellungen erhebt sich natürlich die Frage, weshalb die betreffenden Substanzen ihren Isomorphismus, sofern dieser factisch und begründet existiren sollte, nicht in einer augenscheinlicheren Weise zum Ausdruck bringen, sondern ihn nur in solchen Winkelverhältnissen gewissermassen latent besitzen, die an den Formen selbst kaum je verkörpert erscheinen. In der Krystallreihe jeder Substanz wird sich am Ende ein Winkel finden oder als möglich berechnen lassen, der mit irgend einem anderen bei einer zweiten Substanz sich nahezu deckt. Die Rolle, welche die aus guten Gründen gewählte Grundform spielt, darf bei diesen Vergleichen nicht aus dem Auge verloren werden.

Endlich aber hat man noch den Begriff der Isomorphie dahin zu erweitern versucht, dass dieselbe überhaupt nicht nothwendig eine Identität des Krystallsystems, sondern nur eine Gleichheit oder Annäherung der Dimensionen (gewisser Kantenwinkel) erfordere, wie dies zuerst 1843 von *Laurent* ausgesprochen wurde. Bei dieser Auffassung würden also die Schranken zwischen den Krystallsystemen kein Hinderniss für die Anerkennung der »Isomorphie« bilden. Sofern aber die eigentliche Isomorphie eine Gleichheit oder Aehnlichkeit des Krystallaufbaus in sich schliesst, müssen solche Fälle, wo bei chemisch mehr oder weniger analog constituirten Substanzen bloss eine sehr grosse Aehnlichkeit der Kantenwinkel ohne Uebereinstimmung des Krystallsystems vorliegt, als aus ihrem Rahmen ausgeschlossen gelten. Letztere Erscheinung ist daher auch mit dem besonderen Namen des *Isogonismus* bezeichnet worden. Ein Beispiel desselben gibt sich darin kund, dass Substanzen, welche der

II
allgemeinen Formel $RSiO_3$ entsprechen, mit einem Prismenwinkel von $86^{\circ}-87^{\circ}$ in drei verschiedenen Systemen krystallisiren, als *Enstatit* und *Hypersthen* rhombisch, als *Augit* und seine Abarten monoklin, als *Rhodonit* triklin, und dass auch sonst, trotz der Abweichung des Systems gewisse einzelne Zonen überraschend ähnliche Winkelverhältnisse aufweisen¹⁾.

Es fragt sich aber nicht nur, wie weit der Begriff der morphologischen Zusammengehörigkeit, sondern auch, wie weit derjenige der Constitutions-Analogie im chemischen Sinne gefasst werden soll. Zunächst wird eine Verbindung mit einer anderen als analog constituirt gelten müssen, in welcher ein oder mehrere Elemente durch ein oder mehrere gleichwerthige völlig übereinstimmend ersetzt werden, so dass auch die Atomzahl beider Verbindungen dieselbe ist; z. B. Al_2O_3 (*Korund*) und Fe_2O_3 (*Eisenglanz*); $FeCO_3$ (*Eisenspath*) und $MnCO_3$ (*Manganspath*); SnO_2 (*Zinnstein*) und TiO_2 (*Rutil*); auch $Ca_5P_3O_{12}Cl$ (*Apatit*) und $Pb_5As_3O_{12}Cl$ (*Mimetesit*); in der That sind die betreffenden Mineralien vollkommen isomorph. Mit Recht wird aber eine Analogie in der chemischen Zusammensetzung auch da noch erblickt, wo ungleichwerthige Elemente sich z. B. in der Weise vertreten, dass in der einen Verbindung 1 Atom eines zweierwerthigen Elements an der Stelle von 2 Atomen eines einwerthigen

1) Ein anderes ausgezeichnetes Beispiel dieser Erscheinung liefern die beiden künstlichen Salze jodsaures Kalium KJO_3 und jodsaures Ammonium $[NH_4]JO_3$, beide analog constituirt; das erstere krystallisirt im Oktaeder des regulären Systems, welches Kantenwinkel von $109^{\circ} 28'$ besitzt; das letztere weist als Grundform eine tetragonale Pyramide auf, deren Polkantenwinkel $109^{\circ} 7'$, deren Randkantenwinkel $110^{\circ} 12'$ messen, also nur ausserordentlich wenig von jenem ersteren Werth abweichen. In einem ähnlichen Verhältniss stehen das wirklich hexagonale schwefelsaure Kali-Lithion ($K, Li.SO_4$) und das analog constituirte, geometrisch beinahe hexagonale ($\infty P = 119^{\circ} 57'$) rhombische schwefelsaure Ammoniak-Lithion ($NH_4, Li.SO_4$).

Elements in der anderen steht, überhaupt sich so ersetzen, dass, unabhängig von der Atomzahl, der chemische Wirkungswert^h derselbe bleibt; demnach wäre z. B. PbS (Bleiglanz) analog constituirt mit $\text{Ag}^{\text{I}}\text{S}$ (Silberglanz); ferner $\text{Be}(\text{Al})^{\text{II}}_2\text{O}^{\text{II}}_4$ (Chrysoberyll) mit $\text{H}^{\text{I}}_2(\text{Al})^{\text{II}}_2\text{O}^{\text{II}}_4$ (Diaspor); das Mol. hat zwar bei ersterem 7, bei letzterem 8 Atome, die Summe der chemischen Werthe (16) ist aber bei beiden gleich. Ein anderes Beispiel einer unmittelbaren Isomorphie, wie sie bei atomistisch ungleichartigen und nur vermöge der Aequivalenz relativ-analog zusammengesetzten Verbindungen zu Stande kommt, bietet diejenige zwischen KCl und $[\text{NH}^{\text{I}}_4]\text{Cl}$ (worin die Gruppe $[\text{NH}^{\text{I}}_4]$ einwerthig wie K ist), oder die zwischen den künstlichen Salzen $\text{K}^{\text{I}}_2\text{Mg} \cdot 2\text{SO}^{\text{II}}_4 + 6\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$ und $[\text{NH}^{\text{I}}_4]_2\text{Mg} \cdot 2\text{SO}^{\text{II}}_4 + 6\text{H}^{\text{I}}_2\text{O}$. Eine Analogie derselben Art existirt ferner z. B. zwischen dem Salz zwei- und vierwerthiger Elemente und einem Sesquioxyd, z. B. zwischen den beiden vollkommen isomorphen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{VI}}_3$ (Titaneisen) und $(\text{Fe}^{\text{II}})^{\text{VI}}_2\text{O}^{\text{VI}}_3$ (Eisenglanz); oder zwischen $\text{Be}(\text{Al})^{\text{II}}_2\text{O}^{\text{II}}_4$ (Chrysoberyll) und $\text{R}^{\text{II}}_2\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{VI}}_4$ (Olivin). — $\text{CaWO}^{\text{VI}}_4$ (Scheelit, tetragonal mit dem Axenverhältniss $a : c = 1 : 1,537$) ist absolut isomorph mit der künstlich dargestellten Verbindung $[\text{NH}^{\text{I}}_4]\text{JO}^{\text{VII}}_4$ (tetragonal, A.-V. = $1 : 1,537$). — Hierher gehört auch die vollkommene Isomorphie der beiden triklinen Feldspathe Albit ($\text{NaAlSi}^{\text{I}}_3\text{O}^{\text{II}}_8$) und Anorthit ($\text{CaAl}^{\text{III}}_2\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}^{\text{II}}_8$); die Valenzensumme für $\text{Na} + \text{Al} + 3\text{Si} = 46$, die für $\text{Ca} + 2\text{Al} + 2\text{Si}$ ebenfalls 46. In ähnlicher Weise kann wohl in Verbindungen Na^2 durch die zweiwerthige Gruppe $[\text{AlCl}]$ gewissermassen ersetzt werden¹⁾.

Einige Beispiele im Mineralreich lassen die Möglichkeit einer isomorphen Vertretung von Fluor (und Chlor) durch Hydroxyl erkennen und erst durch diese Annahme haben sich einfache Formeln ergeben; so sind isomorph $\text{Mg}[\text{MgF}]\text{PO}^{\text{IV}}_4$ Wagnerit und $(\text{Mn}, \text{Fe})[(\text{Mn}, \text{Fe})\text{OH}]\text{PO}^{\text{IV}}_4$ Triploidit; dieselbe Ersetzung zeigt sich auch bei Topas, Apatit, Prosopit, der Gruppe des Humits. Sie kommt zum Ausdruck sowohl in chemischer Hinsicht durch das wechselnde Quantitätsverhältniss von F, Cl und OH, als in krystallographischer durch das sich demgemäss ändernde Axenverhältniss²⁾.

Sehr bemerkenswerth ist es übrigens, dass es auch gewisse Mineralien gibt, welche zu zweien oder dreien in ihrer ganzen Formentwicklung überaus nahe übereinstimmen, ohne dass bei ihnen weder die engere noch die weitere, weder die

1) Hier mag auch das vielbesprochene Verhältniss von CaCO_3 (Kalkspath) und NaNO_3 (Natronsalpeter) erwähnt werden. Die beiden Mineralien sind überaus genähert in der rhomboëdrischen Form ($R = 105^\circ 5'$ und $106^\circ 33'$), beide mit starker negativer Doppelbrechung, spaltbar nach R; auch die übrigen Cohäsionsverhältnisse des Natronsalpeters stimmen zufolge *Tschermak* ganz mit denen des Kalkspaths überein: durch Pressung entstehen Gleitflächen nach $-\frac{1}{2}R$, durch Eindrücken einer Messerklinge Zwillinge nach $-\frac{1}{2}R$, ferner sind die Schlagfiguren und Aetzeindrücke ganz ident. Ausserdem erkannten *G. Rose* und *Sénarmont*, dass ein rhomboëdrisches Spaltungsstück von Kalkspath innerhalb einer gesättigten Lösung von Natronsalpeter wie in seiner eigenen Substanz rhomboëdrisch fortwächst. Alle diese Beziehungen sprechen für die Thatsächlichkeit einer Isomorphie. Doch ist dieselbe auch bezweifelt worden. *Groth* will dieselbe nicht anerkennen, da von der Möglichkeit, dass salpetersaure und kohlensaure Salze isomorphe Mischungen bilden würden, keine Rede sein könne; *Frankenheim* betrachtete jenes Fortwachsen nur als ein scheinbares, da es sich in Wirklichkeit bloss um eine anfängliche gesetzmässige und dann weiter fortgesetzte Verwachsung verschiedener Mineralien handle, wie etwa zwischen Staurolith und Cyanit. Nimmt man übrigens den Stickstoff mit *Kopp* als fünfwerthig an, so besitzen CaCO_3 und NaNO_3 nicht nur gleiche Atomzahl (5) sondern auch gleiche Summe der Werthigkeiten (12). Nicht ohne Belang für die Wirklichkeit einer Isomorphie wären die beiden ferner Thatsachen, dass der künstliche Natronsalpeter auch eine rhombische Form hat, welche mit dem anderen Calciumcarbonat, dem rhombischen Aragonit, gleiche Gestalt besitzt und dass nach *G. Rose* ein Aragonitkrystall in einer Lösung rhombischen Kalisalpeters weiterwächst.

2) Bei den künstlich krystallisirten Benzolderivaten konnte jedoch *G. Fels* eine wirklich isomorphe Ersetzung wenigstens von Cl, Br oder J durch OH nicht constatiren (Z. f. Kryst. XXXII. 1900. 359).

absolute noch die relative Analogie in der Constitution vorläge. So wären z. B. ihrer Form nach isomorph: Aragonit, Bournonit und Kalisalpeter; Augit, Borax und Glaubersalz; Anatas und Chlorquecksilber; Schwefel und Skorodit — alles Mineralien, deren chemische Natur gar keinen gegenseitigen Vergleich gestattet. Hier ist daher mit analoger Krystallform keine chemische Beziehung verknüpft, also auch keine Isomorphie vorhanden.

Das entscheidende Merkmal für die wirkliche Isomorphie zweier analog zusammengesetzter Substanzen besteht darin, dass sie die Fähigkeit besitzen, zusammen zu krystallisiren, und sowohl (als »isomorphe Mischungen«) gemeinschaftlich in variirenden Verhältnissen einen homogenen Krystall aufzubauen, welcher nicht etwa ein mechanisches Gemenge ist, als auch anderseits einzeln aus der gegen-theiligen Lösung wie aus der eigenen weiter zu wachsen.

Kopp definiert daher isomorphe Verbindungen als »solche, deren Substanzen in der Art mit gleichem Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dass sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen, mit gleichem Erfolg zu der Bildung eines Krystalls beitragen können«. *Retgers* stellt an die wirkliche Isomorphie noch das Erforderniss, dass die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle continuirliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden (vgl. S. 343 f.¹⁾).

So mischen sich CaCO_3 und MgCO_3 in variablen Proportionen und erzeugen homogene Individuen. — Hängt man einen Krystall von dunkel weinrothem Chromalaun in eine gesättigte Lösung von farblosem Kalialaun, so wächst er darin, wie in seiner eigenen Substanz fort. Doch hat *Klocke* darauf aufmerksam gemacht, dass ein Alaun in isomorpher Lösung anfänglich niemals direct so weiterwächst, wie in seiner eigenen Lösung, indem er sich zunächst mit einzelnen getrennten, scharf begrenzten Fortwachsungen bedeckt, und erst wenn diese seitlich an einander geschlossen sind, der Krystall sich also nun in seiner eigenen Lösung befindet, geht der Weiterabsatz geschlossen und glattflächig vor sich.

Für die Auffassung der Isomorphie ist die Thatsache bemerkenswerth, dass in einer übersättigten Salzlösung hineingebrachte Krystalle eines isomorphen Salzes, aber auch nur diese, eine sofortige Krystallisation hervorbringen; so z. B. krystallisirt aus einer übersättigten Lösung von $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ das Salz heraus durch Einbringen fester Theile von $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; inactiv, d. h. die Ausscheidung nicht bewirkend, verhalten sich z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das letztere Salz wird alsdann seinerseits zum Krystallisiren gebracht durch $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, nicht durch $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Gewöhnlicher Alaun gelangt unter solchen Umständen zum Krystallisiren durch Chromalaun, Eisenalaun, nicht aber durch andere reguläre Krystalle, wie Chlornatrium, ein Hinweis darauf, dass es, abgesehen von der Form, auch auf die Aehnlichkeit der Constitution ankommt.

Die nähere Ursache der Isomorphie muss in dem analogen Aufbau des Krystallmolecüls, in der völligen oder doch nahezu völligen Congruenz der Structurformen erblickt werden.

¹⁾ Bei Annahme dieses Satzes würde allerdings für das Mineralreich die Anzahl der als isomorph wirklich nachweisbaren Substanzen sehr gering bleiben, theils weil natürlich vorkommende Mischkrystalle nicht bekannt sind, oder wo sie auftreten, die Mischungsreihe für solche Feststellungen zu klein ist, theils weil die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften auf Schwierigkeiten stösst (z. B. des spec. Gewichts wegen vorhandener Verunreinigungen, der optischen wegen Impellucidität). — Es ist sehr fraglich, ob es gerechtfertigt ist, dann die Isomorphie zu bezweifeln, wenn trotz aller sonstigen Uebereinstimmung von Substanzen keine Mischungen derselben vorzukommen pflegen. So kennt man allerdings bis jetzt keine Mischungen der Substanzen von Rutil, Zinnstein, Zirkon, obschon für diese durchaus analog zusammengesetzte Gruppe Axenverhältniss, Formausbildung, Zwillingsverwachsung auf die vollendete Isomorphie hinweisen. Eine sehr geringe Neigung zur Mischung ist auch bei den offenbar isomorphen beiden Rothgültigerzen vorhanden.

Verschieden beantwortet wird die namentlich bei den regulären Mineralien zur Geltung kommende Frage, ob auch Identität der Spaltbarkeit zu den Erfordernissen der Isomorphie gehört; bei der Bejahung derselben könnte dann Steinsalz und Flussspath, oder Chlorsilber und Steinsalz nicht als isomorph betrachtet werden, was allerdings in beiden Fällen annehmbar erscheint; anderseits spricht aber für die Verneinung jener Frage, dass es unangemessen wäre, die Isomorphie von Spinell (mit mangelnder) und Automolit (mit vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit) oder diejenige der tetraëdrischen Zinkblende ZnS (mit dodekaëdrischer) und der tetraëdrischen Manganblende MnS (mit hexaëdrischer Spaltbarkeit) läugnen zu müssen. Vgl. auch die S. 304 aufgeführten Unterschiede in der Spaltbarkeit bei den zweifellos isomorphen Witherit, Aragonit, Cerussit.

Isomorphe Körper pflegen hinsichtlich der auf ihren Flächen hervorgerufenen Aetzfiguren nahe übereinzustimmen, doch können sie aber auch Verschiedenheiten zeigen, wenigstens was die Lage der Aetzindrücke betrifft. So lässt der Kalkspath nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboëderflächen deutliche dreiseitige gleichschenkelige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze der Polecke des Rhomboëders zuwenden. Umgekehrt (mit der Basis nach der Polecke) liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsflächen des isomorphen Eisenpaths erzeugten, etwas langgedehnten dreiseitigen gleichschenkeligen Vertiefungen. Dies lässt auf eine entsprechende Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Structur und der Molecularformen dieser Körper schliessen (vgl. dazu die Anmerk. auf S. 304). — Aehnliche Abweichungen kommen nach *Jannettax* bezüglich des thermischen Verhaltens isomorpher Krystalle vor; beim Kalkspath fällt das Maximum der Wärmeleitung mit der Hauptaxe zusammen, während es beim Dolomit und Magnesitpath normal zur Hauptaxe geht; beim Baryt und Cölestin ist das Wärmeleitungs-Minimum zwar normal zur Hauptspaltungsfläche $\infty\bar{P}\infty$, die beiden anderen Axen sind aber mit einander vertauscht, indem das Maximum beim Baryt die Brachydiagonale, beim Cölestin die verticale Axe ist. — Aragonit und Strontianit einerseits, Cerussit und Witherit anderseits, alle formell isomorph, optisch negativ und die spitze Bisectrix parallel der Verticalaxe besitzend, unterscheiden sich dadurch, dass in den beiden ersten die optische Axenebene parallel $\infty\bar{P}\infty$ und $\rho < \nu$, in den letzteren jene Ebene parallel $\infty\bar{P}\infty$ und $\rho > \nu$ ist. Künstliches Kaliumchromat K_2CrO_4 hat positiven und Kaliumsulfat K_2SO_4 negativen Charakter der Doppelbrechung.

Isodimorphie herrscht zwischen zwei oder mehreren Substanzen, wenn von ihnen eine jede zwei dimorphe Modificationen aufweist, und diese wiederum unter sich zu je zwei in gleicher Weise isomorph sind: die eine Substanz besitzt die beiden Dimorphieen A und B, die andere diejenigen A' und B', und A ist dann mit A', B mit B' isomorph. So sind Kalisalpeter und Natronsalpeter isomorph sowohl im Bereich des hexagonal-rhomboëdrischen als des rhombischen Systems; die Sulfate von Mg, Zn, Ni, Co, Fe, je mit 7 Mol. H_2O (entweder natürlich vorkommend oder künstlich dargestellt) sämtlich einerseits rhombisch-, anderseits monoklin-isomorph. Eine isodimorphe Gruppe bilden auch TiO_2 (tetragonal als Rutil, rhombisch als Brookit) und SnO_2 (tetragonal als Zinnstein, rhombisch künstlich erhalten). Ferner das Eisenmetaniobat FeNb_2O_6 (tetragonal als Mossit, rhombisch als Columbit) und das Eisenmetatantalat FeTa_2O_6 (tetragonal als Tapiolit, rhombisch als Tantalit).

Die Verhältnisse der Isomorphie sind dazu angethan, allerhand Schlussfolgerungen betreffs der Heteromorphie aufzustellen, wodurch dem Kreise der heteromorphen Substanzen eine wesentliche Erweiterung zu Theil werden würde. Die rhomboëdrischen Carbonate von Mg, Fe, Mn, Zn sind mehr oder weniger isomorph mit CaCO_3 als Kalkspath; die rhombischen Carbonate von Ba, Sr, Pb sind isomorph mit CaCO_3 als Aragonit; wegen der Dimorphie von CaCO_3 ist es daher an sich wahrscheinlich, dass

die übrigen als rhomboëdrisch bekannten Carbonate auch in der rhombischen Aragonitform, und umgekehrt die bis jetzt nur als rhombisch bekannten auch in der rhomboëdrischen Kalkspathform krystallisiren können, wengleich die wirkliche Zweigestaltigkeit bis jetzt sicher bloß bei dem Kalkcarbonat angetroffen wurde. In der That hat auch der Plumbocalcit, eine Mischung von CaCO_3 und PbCO_3 , die Form des Kalkspaths, zur Unterstützung jener Folgerung, dass das Bleicarbonat als solches rhomboëdrisch krystallisiren könne; auch gibt es rhomboëdrische Kalkspathe mit einem Gehalt an SrCO_3 oder an BaCO_3 . In solchem Falle, wo es sich nicht um eine offenbare Dimorphie reiner krystallisirter Substanzen handelt, sondern die Dimorphie nur durch eine Betheiligung an Mischkrystallen realisirt und zu erschliessen wäre, redet Brauns von Kryptodimorphie; PbCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 wären also kryptodimorph, CaCO_3 offen dimorph. — Die Silicate Mg^2SiO_4 , Fe^2SiO_4 , Mn^2SiO_4 und deren Mischungen sind isomorph rhombisch (Forsterit, Fayalit, Olivin, Tephroit); die entsprechenden Zn^2SiO_4 (Willemit), Be^2SiO_4 (Phenakit) isomorph rhomboëdrisch. Da nun im Tephroit auch Zn^2SiO_4 vorkommt, und da es umgekehrt ein rhomboëdrisches, dem Willemit isomorphes Mineral gibt, der Troostit, in welchem neben Zn^2SiO_4 stets Mn^2SiO_4 (oft auch Mg^2SiO_4 und Fe^2SiO_4) vorkommt, so darf man glauben, die neutralen Silicate von Mg, Fe, Mn auch in der rhomboëdrischen Willemitform, diejenigen von Be, Zn auch in der rhombischen Olivinform zu finden. — Das Kupfer krystallisirt regulär, das Zink künstlich hexagonal, gleichwohl sind die künstlichen Legirungen Cu^mZn^n (Messing, Rothguss) regulär; daraus würde folgen, dass auch das Zink regulär krystallisiren könne. Zinn ist nur tetragonal, Eisen nur regulär bekannt; dennoch sind die Legirungen Fe^mSn^n tetragonal. Sehr sonderbar ist, dass Goldamalgam Au^2Hg^3 tetragonal ist, da doch sowohl Gold als Quecksilber nur regulär krystallisiren und auch das Silberamalgam dem regulären System angehört.

Wenn überhaupt, wie dies häufig der Fall ist, analog constituirte Verbindungen wider Erwarten nicht isomorph sind, so liegt die begründete Vermuthung nahe, dass dies eine Folge ihrer Hetermorphie ist, und wir von den zwei Gestalten bis jetzt nur bei der einen Verbindung die eine, bei der anderen die andere kennen.

Mitunter hat sich die Richtigkeit derartiger Speculationen bestätigt. Ag^2S war bekannt als regulärer Silberglanz, das analog constituirte Cu^2S als rhombischer Kupferglanz, und ausserdem war Cu^2S künstlich in regulärer Form erhalten sowie im regulären Japait mit Ag^2S zusammenkrystallisirt gefunden worden; der Schluss lag somit nahe, dass auch umgekehrt Ag^2S rhombisch krystallisiren könne, wie es in der That bei dem rhombischen Silberkupferglanz $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Ag}^2\text{S}$ der Fall ist. — Schwefelzink ZnS krystallisirt gewöhnlich regulär als Zinkblende, das so ähnliche Schwefelcadmium CdS hexagonal als Greenockit; diese Differenz musste Wunder nehmen, bis man ZnS auch in hexagonalen Krystallen künstlich darzustellen vermochte und natürlich als Wurtzit fand; es ist darnach kaum zweifelhaft, dass es auch umgekehrt reguläres CdS gibt. — Der für sich anfangs nur rhombisch bekannte Zinkvitriol krystallisirt mit monoklinem Eisenvitriol in monoklinen Mischkrystallen; schien er deshalb auch selbst monokliner Form fähig zu sein (wie der analog zusammengesetzte Magnesiavitriol thatsächlich rhombisch und monoklin dimorph war), so wurde er später in monokliner Gestalt künstlich dargestellt.

Dass bei einer durch solche Folgerungen supponirten Hetermorphie eine Substanz dennoch bis jetzt bloß in der einen Form gefunden wurde, dies liegt möglicherweise daran, dass diese es ist, welche der stabileren Gleichgewichtslage der Molecüle entspricht, während die andere, bis jetzt nur vorauszusetzende Modification mit unbeständigerem Molecularzustande verknüpft ist (wie z. B. die monokline Form des Schwefels) und sie sich deshalb nur in Mischungen kundgibt, wo sie sich an eine andere stabile und eminent krystallisationsfähige isomorphe Substanz anlehnen kann. So scheint das Bleicarbonat nur da rhomboëdrisch krystallisiren zu können, wo es sich mit Kalkspaths Substanz an dem Aufbau eines Individuums betheiligt.

Anm. 1. Als Morphotropie bezeichnete *Groth* diejenige Einwirkung auf die Form, welche bei einer krystallisirbaren Substanz vermöge der Substitution des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen in gesetzmässiger Weise hervorgerufen werde. Bei den von ihm zunächst an organischen Substanzen darüber angestellten Untersuchungen hat sich die Aenderung theilweise derart herausgestellt, dass bei rhombisch krystallisirten Substanzen zwei Axen fast ihre Werthe behalten, und nur die dritte sich stärker verändert. Mit der Substitution von Cl gegen H im rhombischen Benzol stellt sich das monokline System ein; in der Derivatenreihe des Naphthalins bringen Br und Cl gleiche morphotropische Wirkung hervor, sind isomorphotrop.

Betrachtet man die Morphotropie als die aus der partiellen Aenderung der Zusammensetzung resultirende gesetzmässige Aenderung der Form, so würde dieselbe gewissermassen einen speciellen Fall der Isomorphie darstellen. Sie würde abhängen von der Art des neu eintretenden Atoms oder Atomcomplexes, von der Disposition der zum Ausgang gewählten Substanz, solche Veränderungen an sich zu erfahren, von dem Maass der Symmetrie-Eigenschaften, welche sie besitzt, wohl auch von der Grösse des Molecüls. Die morphotropische Wirkung könnte über die Schranken hinwegsetzen, welche die geometrischen und physikalischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Krystallsystemen aufrichten. — Hauptsächlich haben diese Betrachtungen Bedeutung für die Krystallisation der organischen Kohlenstoffverbindungen und anderer künstlich erzeugter Substanzen. Immerhin hat sich herausgestellt, dass vielfach in den homologen Derivaten sich die morphotropische Kraft der eintretenden Gruppen nicht in derselben gleichsinnigen Weise geltend macht, also die Beziehungen nicht constant sind¹⁾.

Anm. 2. Eine Untersuchung der monoklinen Doppelsalze von der allgemeinen Form $\overset{\text{I}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{R}}[\text{SO}_4]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wobei $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{K, Rb, Cs}$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$, sowie der neutralen Sulfate und der Selenate von K, Rb, Cs, hat *Tutton* zu dem wichtigen Schluss geführt, dass hier die morphologischen und physikalischen Eigenschaften dieser isomorphen Substanzen Functionen des Atomgewichts der unter einander vertauschbaren, derselben Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elemente sind (Z. f. Kryst. XXI. 1893. 491; XXIV. 1895. 4; XXVII. 1897. 143; XXIX. 1898. 63; vgl. auch *Muthmann* über die Permanganate jener Alkalimetalle, ebendas. XXII. 1894. 527). Nach *G. Linck's* Annahme ist dies eine allgemein gesetzliche Thatsache, welche er als katamere Eutropie oder Eutropie schlechthin bezeichnet (ebendas. XXVI. 1896. 280).

§ 450. **Isomorphe Mischungen.** Eine für die Chemie wie für die Mineralogie äusserst wichtige (auch schon im vorigen Paragraph angedeutete) Thatsache ist es, dass isomorphe Elemente oder Verbindungen in schwankenden und unbestimmten (d. h. stöchiometrisch nicht abgemessenen) Verhältnissen zu einem homogen erscheinenden Individuum zusammenkrystallisiren können, welches dann vermöge seiner Form mit in die isomorphe Gruppe hineingehört. Hier finden

4) Auffallend ist das gegensätzliche Verhalten von Ca einerseits, Mg, Fe, Mn, Zn anderseits. Die Form der Carbonate, Sulfate, Silicate ändert sich oft nur in ganz geringfügiger Weise, wenn statt des Mg die entsprechenden Mengen von Fe, Mn, Zn eintreten. So sind z. B. MgSiO_3 und FeSiO_3 im rhombischen Enstatit und Hypersthen völlig isomorph. Dagegen verändert sich die Krystallform ganz erheblich, wenn anstatt des Mg das Ca in die Verbindung eintritt: das analoge CaSiO_3 ist als Wollastonit monoklin und auch sonst mit den vorigen formell nicht zu vergleichen. Ebenso sind Magnesit MgCO_3 und Eisenspath FeCO_3 durchaus isomorph, während Kalkspath CaCO_3 zwar auch morphologisch und in der Spaltbarkeit übereinstimmt, aber in anderen Cohäsionsverhältnissen (Schlagfigur, Aetzfigur) abweicht. Der Gegensatz zeigt sich auch darin, dass in der Spinellgruppe RR_2O_4 das zweiwerthige R aus Mg, Fe, Mn, Zn bestehen kann, aber Ca nie in diese Verbindungen eintritt. — Die Carbonate von Ca, Ba, Sr, Pb sind zwar alle völlig isomorph, aber das Sulfat von Ca (Anhydrit) kann nicht als isomorph mit den Sulfaten von Ba, Sr, Pb gelten.

also übereinstimmend constituirte und struirte Krystallmolecüle einer wie einer anderen Substanz beim Wachsthum des Krystalls als Bausteine gleichmässig Verwendung. Der frühere Sprachgebrauch drückte dies auch so aus, dass in einer und derselben chemischen Verbindung isomorphe Bestandtheile sich gegenseitig vertreten oder für einander vicariiren können, ohne dass dadurch die Krystallform und die von dieser abhängigen physischen Eigenschaften eine wesentliche Veränderung erleiden.

Ein Beispiel einer solchen isomorphen Mischung ist ein rhombischer Olivinkrystall, welcher aus den isomorphen Silicaten Mg^2SiO_4 (der Substanz des Forsterits) und Fe^2SiO_4 (derjenigen des Fayalits) besteht (vgl. S. 310). Oder ein aus einer Lösung von Bittersalz, Zinkvitriol und Manganvitriol gewachsener Krystall, welcher alle drei isomorphen Sulfate gleichzeitig enthält und die rhombische Form der letzteren selbst darbietet; bei der Analyse würde derselbe daher die Zusammensetzung $x(\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}) + y(\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}) + z(\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O})$ liefern. — Die Mischkrystalle sind von ganz homogener Beschaffenheit und das Vorhandensein einer Mischung tritt erst durch die chemische Analyse und deren Vergleichung mit der Zusammensetzung anderer isomorpher Substanzen hervor¹⁾. Das Verhältniss der Componenten ändert sich stetig mit der Zusammensetzung der Lösung, aus welcher sich die Mischkrystalle absetzen. — Das schwankende Mischungsverhältniss und die Isomorphie der zusammensetzenden Glieder unterscheidet die isomorphen Mischungen von den constanten Molecularverbindungen der Doppelsalze, welche auch nach allen Erfahrungen niemals mit einem ihrer Componenten isomorph sind und einen Schmelzpunkt besitzen, der in gar keiner Beziehung zu den Schmelzpunkten der letzteren steht. — *Nepomuk Fuchs* hat bereits 1815 vor der Entdeckung der Isomorphie auf das Verhältniss der sog. vicariirenden Bestandtheile aufmerksam gemacht.

Die Formeln der isomorphen Mischungen werden oft so geschrieben, dass das den einzelnen zusammenkrystallisirten Gliedern Gemeinsame nur einmal gesetzt wird; so bedeutet z. B. $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ eine isomorphe Mischung von CaCO_3 , MgCO_3 und FeCO_3 . Bei der Ableitung der Formel werden die aus den Analysenresultaten und den Atomgewichten sich ergebenden Verhältnisszahlen (S. 294) für alle sich gleichsam isomorph vertretenden Elemente oder Verbindungen zusammengefasst und dann als gemeinsamer Quotient betrachtet.

Sehr viele Mineralien sind als isomorphe Mischungen zu deuten, z. B. die Fahlerze, zahlreiche andere Schwefelmetalle, Glieder der Spinell-, der Kalkspathgruppe, die meisten Granaten, Turmaline, Amphibole, Pyroxene, Plagioklase u. s. w. Die Erkenntniss ihrer Zusammensetzung gelingt nur von dem Gesichtspunkt aus, dass sie eben isomorphe Mischungen von Grundverbindungen darstellen. Die spärliche Gegenwart mancher anscheinend fremder Stoffe, die früher wohl als Verunreinigungen galten, erklärt sich durch das Zugemischtssein isomorpher Substanz, z. B. die geringen Quantitäten von Mg im Kalkspath, von Ca im Albit, von Na im Anorthit, von Sr im Baryt u. s. w. — Für manche isomorphe Mischungen sind

1) Die Erscheinung, dass ein Krystall aus schalenförmig sich umhüllenden Schichten von etwas abweichender chemischer Zusammensetzung und gewöhnlich auch verschiedener Farbe besteht (§ 68), kann nicht als isomorphe Mischung aufgefasst werden; die einzelnen Schichten desselben stellen allerdings gewöhnlich als solche isomorphe Mischungen in verschiedenen Verhältnissen dar.

Die Mischungsfähigkeit zweifellos isomorpher Substanzen scheint übrigens manchmal nicht in ganz beliebiger Weise, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen stattzufinden; so hebt *Weinschenk* hervor, dass Eisenoxydulgranaten mit wenig Kalk, und Kalkgranaten mit wenig Eisenoxydul vorhanden sind, während solche, in denen FeO und CaO in annähernd gleicher Menge auftreten, bisher völlig unbekannt sind.

übrigens die Grundverbindungen als solche isolirt noch nicht aufgefunden worden, z. B. die Verbindung FeSiO_3 , welche sich mit Enstatit-Substanz (MgSiO_3) in den Mineralien Bronzit und Hypersthen mischt. Namentlich in der so zahlreichen Gruppe der Silicate übt das gleichzeitige Vorhandensein verschiedener isomorpher Verbindungen vorzüglich dann einen sehr wesentlichen Einfluss auf den Habitus derselben aus, wenn anscheinend die Oxyde schwerer Metalle für Erden und Alkalien eintreten. In diesem Falle müssen nämlich die übrigen, von der Krystallform nicht unmittelbar abhängigen physischen Eigenschaften, wie z. B. Härte, specifisches Gewicht, Farbe, Glanz und Pellucidität grösseren oder geringeren Veränderungen unterliegen; wofür u. A. der Pyroxen, Amphibol, Granat, Epidot sehr auffallende Belege liefern, indem ihre Varietäten z. Th. ausserordentlich abweichend erscheinen. Diese Verschiedenheiten des Habitus können jedoch nicht zu einer specifischen Trennung berechtigen, so lange sie für die morphologischen Eigenschaften gar nicht, für die physischen und chemischen aber nur innerhalb solcher Grenzen stattfinden, dass die durch sie bedingten verschiedenen Varietäten durch allmähliche Uebergänge mit einander verknüpft werden.

Wenn zwei Verbindungen von analoger chemischer Constitution sich in verschiedenen Verhältnissen mischen und dabei doch Krystalle von übereinstimmender Form erzeugen, so darf man daraus umgekehrt auf die Isomorphie dieser Verbindungen schliessen. Vgl. auch S. 308.

Merkwürdig ist es, dass, während in gewissen Silicaten die Zumischung von isomorphen Metallsilicaten zur Regel gehört, in anderen Silicaten fast gar keine Spur oder doch nur sehr selten etwas von diesem Verhältniss zu finden ist (Feldspathe, Zeolithe).

Was die Molecularstruktur eines isomorphen Mischkrystalls anbelangt, so ist die Vorstellung, denselben als aus den Molecülen der beiden isomorphen Substanzen aufgebaut zu betrachten, wohl berechtigter als diejenige, dass er aus gleichartigen Molecülen bestehe, von denen jedes schon die betreffende Mischung darstellt.

Wenn *van't Hoff* die isomorphen Mischkrystalle zu den »festen Lösungen« rechnet, in welchem Falle schon die einzelnen Molecüle als gemischt gelten müssten, so werden die bisherigen Beobachtungen vielfach als nicht genügend zu einem exacten Beweis dieser Anschauung betrachtet. Während nämlich die Eigenschaften der festen Lösungen im Allgemeinen nicht additiv sind, erweisen sich diejenigen der isomorphen Mischkrystalle auf vielen Gebieten gerade als rein additiv. Doch sind diese Fragen zur Zeit noch nicht erledigt, wie denn nach *Bodländer* bei den letzteren der Gang der Schmelzpunkte ein anderer ist, als er sich aus den Gesetzen für feste Lösungen ergeben würde, dagegen nach *Sommerfeldt* Löslichkeit und Lösungswärme, als nicht additive Eigenschaften zu Gunsten der Auffassung von *van't Hoff* sprechen.

Von vielem Interesse sind die Fragen, wie sich die Krystallform der isomorphen Mischung zu derjenigen ihrer Grundverbindungen im Specielleren verhält und in welchem Einklang die physikalischen Eigenschaften der ersteren mit denen der letzteren stehen.

Da die Grundverbindungen immer kleine Differenzen ihrer Dimensionsverhältnisse aufweisen, so sollte man wohl in formeller Hinsicht erwarten, dass die Krystalle der Mischungen sich nicht nur innerhalb dieser Grenzunterschiede halten, sondern auch der Form derjenigen Grundverbindung am nächsten anschliessen, welche am reichlichsten bei der Mischung theilhaftig ist. Nur in sehr wenigen Fällen zeigt sich diese

Voraussetzung einer geometrischen Continuität erfüllt; anderseits kennt man manche Belege dafür, dass das Verhältniss zweier isomorpher Verbindungen in einer Mischung mit der krystallographischen Entwicklung nicht im Einklang steht. So gibt es rhomboëdrische Mischungen von MgCO_3 und FeCO_3 , welche, obschon der Polkantenwinkel der ersten Grundverbindung stumpfer ist ($107^\circ 30'$) als der der zweiten ($107^\circ 0'$), dennoch einen um so schärferen Polkantenwinkel besitzen, je grösser das Verhältniss des Mg ist. *Groth* hat sogar gefunden, dass bei den rhombischen isomorphen Mischungen von überchlorsaurem Kali (KClO_4) und übermangansaurem Kali (KMnO_4) die Kantenwinkel zum Theil gar nicht innerhalb derjenigen Differenzen fallen, welche die beiden Grundverbindungen aufweisen. *Neminar* hat auch für den Baryto-Cölestin dar, dass seine Winkel keineswegs zwischen denen seiner Grundverbindungen (Baryt und Cölestin) schwanken. Nach *M. Bauer* liegen ebenso bei den Gliedern der Olivinreihe die Winkelwerthe der eisenreichen Mischungen nicht zwischen denen des Fayalits und Forsterits, sondern ausserhalb derselben (N. Jahrb. f. Min. 1887. I. 35). — Isomorphe Mischungen können auch gebildet werden von Substanzen, welche hinsichtlich der Theilflächigkeit abweichen, z. B. von dem rhomboëdrisch-hemiëdrischen Eisenglanz und dem rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Titaneisen.

Die optische Beschaffenheit der isomorphen Mischungen erweist sich häufig geregelt nach derjenigen der zusammengetretenen Verbindungen. Doch ist zum Zusammenkrystallisiren isomorpher Substanzen eine völlige Uebereinstimmung der optischen Charaktere nicht unbedingt erforderlich. — Bei den optisch einaxigen Mineralien besitzen die vereinigten Componenten gewöhnlich gleichartigen Charakter; wäre dies nicht der Fall, so würde theoretisch eine gleichmässige Mischung eines optisch positiven und eines optisch negativen Gliedes isotrop ausfallen (vgl. unten), und mit dann wachsender Betheiligung eines abweichend beschaffenen Gliedes die Doppelbrechung zunehmen. — Auch bei rhombischen isomorphen Mischungen haben die einzelnen Componenten in der Regel gleichartige optische Orientirung und die Differenz beschränkt sich blos auf die Grösse des Axenwinkels; *Penfield* erwies z. B. auf diesem Gebiet beim Topas einen Zusammenhang zwischen dem Werth des optischen Axenwinkels und dem Maass des gegenseitigen Ersatzes von Fluor und Hydroxyl. — Beim Variiren des Axenwinkels kann es vorkommen, dass z. B. die Verticalaxe c in der einen Mischung die spitze Bisectrix, in der anderen, bei der Aufstellung ebenso gerichteten und die Elasticitätsaxen in gleicher Orientirung besitzenden Mischung die stumpfe Bisectrix darstellt, daher der optische Charakter der Doppelbrechung verschieden ist und auch das Symbol $\rho : \nu$ sich gegensätzlich verhält. In diesem Falle zeigt sich wohl eine Abhängigkeit des optischen Axenwinkels von dem Verhältniss der Mischung. So fand *Tschermak*, dass in der Bronzitreihe, welche Mischungen von MgSiO_3 und FeSiO_3 darstellt, mit der Zunahme der zweiten Verbindung, also dem Wachsen des Eisengehalts, auch der positive Axenwinkel sich vergrössert, so dass hier theils positiv (eisenarme), theils negativ (eisenreiche) sich verhaltende Exemplare vorkommen. Bei ungleichförmiger Mischung könnte dann der Krystall an einer Stelle positives, an einer anderen negatives Verhalten zeigen. — Es kann aber auch der seltene Fall eintreten, dass die Axenebene in den beiden Componenten ihrer Lage nach nicht übereinstimmt. Die beiden isomorphen Salze rechtsweinsaures Natrium-Kalium (Seignettesalz) und rechtsweinsaures Natrium-Ammonium (Ammonium-Seignettesalz) besitzen zwar gleiche Axenwinkel und $\rho > \nu$, aber die optische Axenebene ist in dem ersteren $\infty\bar{P}\infty$, in dem letzteren $\infty\bar{P}\infty$; dennoch mischen sich die beiden und nach *Sénarmont* zeigen die Mischkrystalle bei wachsendem Gehalt an dem Ammoniumsalz immer kleinere Axenwinkel, bis bei einem bestimmten Gehalt zuerst der Axenwinkel für Roth, dann derjenige für Violett = 0 wird und bei noch steigendem Gehalt die Axen wiederum und zwar in einer zu der anfänglichen senkrechten Ebene ($\infty\bar{P}\infty$) auseinandergehen. — Ferner zeigt auch die Aragonitgruppe (s. S. 309), dass verschiedene Isomorphie vorkommen kann — und auch isomorphe Mischungen möglich sind — selbst wenn die optischen Eigenschaften sich nicht alle genau decken.

Ein Beispiel hierher gehöriger Beziehungen liefert folgende Tabelle über die Glieder der Olivvingruppe, Mischungen von Fe^2SiO_4 und Mg^2SiO_4 (nach *Penfield* und *Forbes*):

	FeO in %	$2V$, gemessen über $\alpha = b$	β für gelb
Fayalit, Rockport	68,4	$49^\circ 50'$	1,864
Hortonolith, Monroe	47,3	$69^\circ 24'$	1,794
Olivin, Auvergne	13,0	$89^\circ 36'$	1,692
» Vesuv	12,6	$89^\circ 42'$	?
» Hawaii	10,3	$91^\circ 2'$	?
» Aegypten	9,2	$94^\circ 19'$	1,678
» Neu-Mexico	8,6	$94^\circ 24'$	?
» Unbekannt	?	$92^\circ 14'$	1,678
» Ostindien	?	$92^\circ 45'$	1,670
Forsterit, Vesuv	2	$93^\circ 50'$	1,657

Mit der Abnahme des Eisengehalts nimmt der opt. Axenwinkel $2V$ constant zu und zwar erfolgen die Aenderungen viel schneller am Fe-reichen als am Mg-reichen Ende der Reihe. Mit der Verminderung von Fe nimmt der mittlere Brechungsquotient β ab, sowie auch die Stärke der Doppelbrechung. Bei einem FeO-Gehalt von ca. 12 pCt. wird $2V$ etwa 90° für gelbes Licht. Olivine mit einem grösseren FeO-Gehalt als 12 pCt. haben $\alpha = b$ zur spitzen Bisectrix und sind negativ, solche mit geringerem FeO-Gehalt haben $c = a$ zur spitzen Bisectrix und sind positiv.

Aehnlich verhält es sich bei den isomorphen Mischungen des monoklinen Systems. Hier braucht sich bei den Componenten nur zu decken, dass eine Elasticitätsaxe die Orthodiagonale ist und die beiden anderen in der Symmetrieebene liegen. Ein Beispiel von der Beeinflussung der specielleren optischen Beschaffenheit durch das Mischungsverhältniss liefern die der Diopsidreihe angehörigen Silicate $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. In beiden geht die optische Axenebene parallel dem Klinopinakoid, aber der Winkel $c : a$ ist in der ersteren Substanz $51^\circ 6'$, in der letzteren $44^\circ 4'$. In den Mischkrystallen ist nun, wie abermals *Tschermak* zeigte, dieser Winkel kleiner als $51^\circ 6'$ und nähert er sich um so mehr dem Werthe von 44° , je mehr von der zweiten eisenhaltigen Substanz darin vorhanden ist; zugleich wird auch hier, wie beim Bronzit (s. oben) mit dem Eisengehalt der positive Axenwinkel grösser (Min. Mittheil. 1871. 17). — Im triklinen System können die sich mischenden Substanzen im Allgemeinen optisch ganz verschieden sein. Für die Plagioklase, welche Mischungen von Albit und Anorthit sind, hat aber *Schuster* nachgewiesen, dass sich Orientirung, Dispersion und Axenwinkel entsprechend dem Mischungsverhältniss ändert (vgl. den speciellen Theil); hier ist es z. B. möglich, aus der regelmässigen Aenderung des auf den Spaltflächen abzumessenden Auslöschungswinkels direct das Mischungsverhältniss und damit die chemische Zusammensetzung zu bestimmen.

Wird durch isomorphe Mischung eine innere Spannung erzeugt, so kann der Mischkrystall sich optisch anders verhalten als die beiden Componenten: zwei als solche einfachbrechende Alaune liefern doppeltbrechende Mischkrystalle (S. 248).

Dufet stellte mehrere Mischungen von isomorphem Nickel- und Magnesiavitriol dar und fand, dass der mittlere Brechungsquotient mit Zunahme des einen höheren Brechungsquotienten besitzenden Nickelsalzes fortwährend proportional wächst; nach ihm verhalten sich die Differenzen zwischen den Brechungsquotienten einer Mischung zweier isomorpher Salze und denjenigen der reinen Salze selbst umgekehrt wie die Anzahl der in der Mischung enthaltenen Aequivalente beider Salze. Auch *Soret* zeigte, dass bei Mischungen von Kalium- und Ammonium-Alaun eine Proportionalität der Brechungsquotienten vorliegt; vgl. auch die obigen Angaben über die Olivvingruppe; die Brechungsquotienten des Alstonits $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{CO}_3$ liegen allerdings nicht zwischen denen des Witherits und Aragonits. — *Mallet* betrachtet es als in der That erwiesen, dass die optischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen durch einfache Summation der Einzelwirkungen der sich mischenden Körper zu Stande kommen.

Bodländer untersuchte isomorphe Gemische zweier circularpolarisirender Substanzen (unterschwefelsaures Blei und Strontium) und fand das optische Drehungsvermögen proportional mit der chemischen Zusammensetzung der Salzgemische.

Bei den wirklich isomorphen Mischungen scheint sich das spec. Gewicht gemäss dem procentarischen Verhältniss der Componenten zu regeln. In der Plagioklasgruppe variirt es so genau mit dem Mischungsverhältniss, dass bei reinen und frischen Substanzen direct aus dem einen auf das andere ein Schluss gezogen werden kann. Dasselbe ist zufolge *Retgers* an Mischkrystallen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat sowie an solchen von Kaliumalaun und Thalliumalaun, ferner von Magnesiumvitriol und Eisenvitriol der Fall. — *Fr. W. Küster* befand den Schmelzpunkt isomorpher Mischungen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Componenten liegend und aus diesen berechenbar nach der Mischungsregel unter Zugrundelegung des molecularen Verhältnisses (*Z. f. phys. Chem.* V. 1890. 605; VIII. 1894. 577).

Anm. Ob eine moleculare Mischung zweier chemisch und krystallographisch einander völlig fernstehender Substanzen zu einem homogenen Krystall möglich sei, ist noch Gegenstand der Controverse. Vorkommnisse, welche hierher zu gehören scheinen und wegen der vollständigen gegenseitigen Abweichung der Componenten nicht als isomorphe Mischungen im gewöhnlichen Sinne gelten können, selbst wenn dieser Begriff die weiteste Ausdehnung erfährt, hat man Mischungsanomalieen genannt. So bildet der farblose reguläre Salmiak mit sonst monoklinem Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$) braune doppeltbrechende Würfel. Ob sich hier eine unbekannte reguläre Form des Eisenchlorids trotz des Constitutionsgegensatzes mit Salmiak mischt, oder ob es sich um »feste Lösungen« von doppeltbrechendem Eisenchlorid in Salmiak handelt, oder ob im Salmiak intramoleculare Hohlräume, die mit Eisenchlorid gefüllt sind, vorliegen, oder ob die beiden nicht isomorphen Substanzen dennoch eine der isomorphen gleiche wirkliche Mischfähigkeit besitzen — diese Fragen sind zur Zeit noch nicht endgültig erledigt. Nach *Doss* können auch rhomboëdrische Calcitindividuen eine moleculare Beimischung von Gyps führen, indem in den gypshaltigen Calciten weder eingewachsene Gypspartikel noch flüssige Einschlüsse von Gypslösung erkennbar sind.

II. Abtheilung. Von den chemischen Reactionen der Mineralien.

§ 454. **Wichtigkeit derselben.** Unter dem Namen der chemischen Reactionen der Mineralien sind alle diejenigen Erscheinungen und Veränderungen begriffen, welche die Mineralien zeigen, wenn sie entweder auf dem trockenen oder auf dem nassen Wege auf ihre qualitative Zusammensetzung geprüft werden. Dazu bedarf es nur solcher Operationen, welche mit sehr kleinen Quantitäten des Minerals sowie mittels kleiner und einfacher Apparate ausgeführt werden. Es liefern aber diese chemischen Reactionen äusserst wichtige Merkmale zur Bestimmung und Unterscheidung der Mineralien; Merkmale, welche einen um so grösseren Werth besitzen, weil sie von der besonderen Ausbildungsform der Mineralien gänzlich unabhängig sind, und an jedem kleinen Splitter oder Korn zu einer Erkennung derselben gelangen lassen. — Da nun bei verbreiteteren Mineralien die wichtigeren Reactionen besonders angegeben werden sollen, und die Erscheinungen, durch welche sich diese letzteren kund geben, wesentlich auf den Reactionen der einzelnen Bestandtheile der Mineralien beruhen, so kann sich die folgende allgemeine Betrachtung zunächst nur auf die Reactionen der wichtigeren Bestandtheile beziehen, wobei vorzugsweise die Prüfung vor dem Löthrohr berücksichtigt werden soll.