



Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

§. 150. Isomorphe Mischungen

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

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 $\overset{\text{II III}}{\text{RR}^2\text{O}_4}$ 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 Zugemischthein 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

4) 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 $p : v$ 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 $p > v$, aber die optische Axenebene ist in dem ersteren $\infty P \infty$, 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 ($\infty P \infty$) 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 Olivengruppe, Mischungen von Fe^2SiO_4 und Mg^2SiO_4 (nach *Penfield* und *Forbes*):

	FeO in %	$2V$, gemessen über $a = b$	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 $a = b$ 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 Olivengruppe; 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.