

sobald die Al-Konzentration einen bestimmten Grenzwert überschreitet. Dieser Grenzwert hat in allen Systemen denselben Wert und ist wie folgt festgelegt:

In den Bodenkörper-Lauge-Gemischen darf das Verhältnis von hydroxydisch gebundenem Aluminium zu hydroxydisch gebundenem Magnesium nicht größer werden als $\frac{2}{3}$.

- o) Aus Gründen der wissenschaftlichen Vorsicht kann zur Zeit noch keine Voraussage darüber gemacht werden, ob ein reiner Hydroxyl-Koenenit existiert, dessen Debyogramme mit dem der Cl-haltigen Koenenite streng übereinstimmen. In dem System



konnten auch bei Reaktionszeiten von über 1000 Stunden bisher nur Hydroxyl-Prokoenenite vom Typ B (Koenenit-naher Typ) dargestellt werden.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. J. LEONHARDT für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln des Mineralogischen Institutes der Universität Kiel herzlichst zu danken.

Kiel, den 1. März 1951.

Literaturverzeichnis

1. BERDESINSKI, W.: Z. f. Naturforschung, **5b** (1950), 287.
2. ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Centralbl. Min., 1913, 449.
3. FEITKNECHT, W. & GERBER: Helv. chim. Act., **25** (1942), 131.
4. FEITKNECHT, W. & HELD, F.: Helv. chim. Act., **27**, II (1944), 1495.
5. GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, Band Magnesium Teil B, Band Aluminium Teil B.
6. HÜTTIG, G. F. & PETER, A.: Koll.-Z. **54** (1931), 141. — Z. Anorg. Chemie, **171** (1928), 325.
7. IDE, K. H.: Z. Kali, **29** (1935).
8. KÜHN, R.: N. Jb. f. Min., Monatshefte, 1951, 1.
9. LEONHARDT, J.: Z. Kali, **31** (1937), H. 9—11. — Angew. Chemie, **47** (1934), 591. — Fortschr. d. Min., **19** (1934), 37.
10. LEONHARDT, J. & BERDESINSKI, W.: Fortschr. d. Min., **28** (1949), 35.
11. LEONHARDT, J. & IDE, K. H.: Die Naturwiss., **22** (1934), 634.
12. RINNE, F.: Centralbl. Min., 1902, 493. — Fortschr. d. Min., 1913, **3**, 170. — Sitzungsber. Ges. d. Wiss. in Leipzig, **67** (1915), 303.
13. TREADWELL & BERNASCONI: Helv. chim. Act., **13** (1930), 500.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 4. September 1951.

Kristallographische und röntgenometrische Untersuchungen im System $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von

Otto W. Flörke, Marburg (Lahn)

Mit 11 Figuren, 15 Tabellen im Text und 7 Abbildungen auf Taf. X—XI

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Literaturbesprechung und Zielsetzung	190
B. Beschreibung des Materials und seiner Herstellung	200
a) Gips und Anhydrit	200
b) Halbhydrat	201
c) γ - CaSO_4	206
C. Halbhydrat	207
a) Untersuchungen: 1. makroskopisch, 2. mikroskopisch, 3. röntgenometrisch	207
b) Deutung der Ergebnisse	211
D. γ - CaSO_4	214
a) Untersuchungen: 1. mikroskopisch; 2. röntgenometrisch	214
b) Zusammenfassende Beschreibung des γ - CaSO_4	224
E. „ α - CaSO_4 “	226
F. Verfolgung der thermischen Zersetzung von Gips mit der Röntgenheizkamera	227
G. Umwandlung von Einkristallen	228
a) Gips in Halbhydrat, γ - CaSO_4 und Anhydrit: 1. makroskopisch; 2. mikroskopisch; 3. röntgenometrisch	228
b) Halbhydrat in γ - CaSO_4 und umgekehrt	229
c) Halbhydrat und γ - CaSO_4 in Anhydrit	230
d) Halbhydrat, γ - CaSO_4 und Anhydrit in Gips	230
H. Die Beziehungen der Calciumsulfate zueinander	232
I. Zusammenfassung	236
K. Literaturverzeichnis	239

A. Literaturbesprechung und Zielsetzung

Es empfiehlt sich, kurz eine Übersicht der verschiedenen Bezeichnungen der einzelnen Kalziumsulfate zu bringen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bezeichnungen schließen sich dem Vorschlag von POSNJAK (1) an.

Substanz	In der vorliegenden Arbeit gebrauchte Bezeichnung	In der Literatur erscheinende Bezeichnungen
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Gips	Gips; Kalziumsulfatdihydrat; Selenite
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Halbhydrat	Halbhydrat; Kalziumsulfathalbhydrat; für technische Produkte auch: Stuckgips; Bildhauer- (oder -gießer-) gips; plâtre de Paris; plaster of Paris
CaSO_4 metastabil	$\gamma\text{-CaSO}_4$	Entwässertes siertes Halbhydrat; löslicher Anhydrit; $\gamma\text{-CaSO}_4$; $\beta\text{-CaSO}_4$
CaSO_4 stabil (bis 1200°C)	Anhydrit $\beta\text{-CaSO}_4$	Anhydrit; $\beta\text{-CaSO}_4$; $\alpha\text{-CaSO}_4$; totgebraunter Gips; natürlicher Anhydrit; unlöslicher Anhydrit. Estrichgips wird ein technisches Produkt genannt, dem infolge der hohen Brenntemperatur ($> 800^\circ\text{C}$) durch Dissoziation CaO beigemischt ist
CaSO_4 angeblich oberhalb 1200°C stabil	„ $\alpha\text{-CaSO}_4$ “	$\alpha\text{-CaSO}_4$

Die Strukturbestimmung von Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fand nach den Arbeiten von ONORATO (2), PALACIOS & CABRERA (3) und PALACIOS & GALLONI (4) durch WOOSTER (5) 1936 ihren bisherigen Abschluß. Ramanspektroskopische Untersuchungen von CABANNES & ROSE AYNARD (6) ergaben eine gute Bestätigung der gefundenen Struktur:

Zelldimensionen: $a = 10,47$; $b = 15,15$; $c = 6,51$ Å; $\beta = 151^\circ 33'$; $Z = 4$. Raumgruppe: $C 2/c = C_{2h}^6$.

Die Struktur wird am einfachsten in der Anstellung nach MILLER (Fig. 1 a und b) beschrieben. [Als kleinste Zelle erscheint die von STRUNZ (Fig. 2) vorgeschlagene am günstigsten; allerdings ist hier eine Vertauschung von a- und c-Achse angebracht, wie sich aus den Betrachtungen auf S. 232 ergibt.]

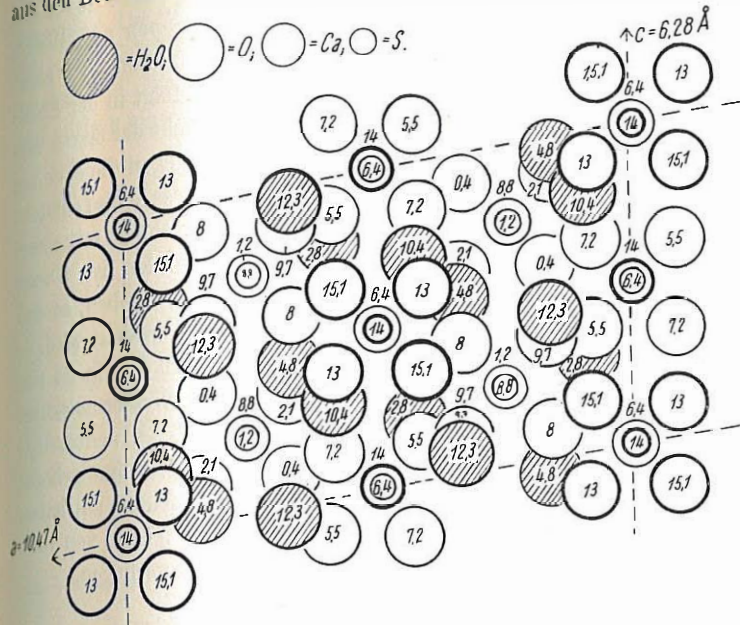


Fig. 1 a. Gipsstruktur (nach WOOSTER) projiziert auf (010). Die Zahlen geben die Höhe der Atomlagen in Richtung b in Å an.

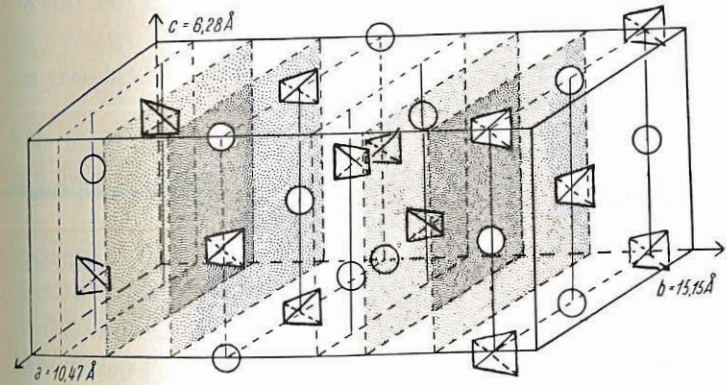


Fig. 1 b. Gipsstruktur (nach WOOSTER) schematisiert. Tetraeder = SO_4 -Gruppen, Kreise = Ca. In den gepunkteten Ebenen H_2O .

Zelldimensionen für die MILLER'sche Aufstellung:

$$a = 10,47 \text{ \AA}; b = 15,15 \text{ \AA}; c = 6,28 \text{ \AA}; \beta = 99^\circ; Z = 8;$$

(vgl. Fig. 2).

Es liegt ein „Schichtgitter“ nach (010) vor. CaSO_4 - und H_2O -Schichten wechseln miteinander ab. Jede CaSO_4 -Schicht baut sich aus Ketten von Kalziumatomen und Sulfatgruppen auf. Die Ca - und SO_4 sind in Richtung der c -Achse im Abstand von $3,1 \text{ \AA}$ alternierend aufgereiht. Um $\frac{1}{2} a$ und $\frac{1}{2} c$ verschoben folgt in der Ebene (010) eine zweite Kette, die dritte Kette entspricht der ersten wieder. — Eine gleiche Schicht folgt in $\frac{1}{2} b$ und ist gegen die erste um je $\frac{1}{4}$ in der a - und c -Richtung verschoben. Auf diese Weise entsteht ein Doppelschichtpaket, das durch eine Wasserschicht mit einem gleichgebauten Paket im Abstände $\frac{1}{2} c$ besteht. Dieses zweite Paket ist aber um $\frac{1}{2} a$ gegen das erste verschoben, so daß die Identität erst mit dem dritten Paket wiederhergestellt wird. Die SO_4 -Gruppen bilden Tetraeder ($\text{S}-\text{O} = 1,49 \text{ \AA}$). Ca ist von 8 Sauerstoffatomen umgeben, von denen zwei zu Wassermolekülen gehören. (Abstände: $2,4$ u. $2,6$; für O_{Wasser} $2,45 \text{ \AA}$). Jedem H_2O sind zwei O und ein Ca benachbart. Die Sauerstoffatome gehören verschiedenen (durch H verbundenen) SO_4 -Gruppen an, haben von O_{Wasser} den Abstand $2,7 \text{ \AA}$ und bilden einen Winkel von 108° . Dies zeigt deutlich, daß hier Wasserstoffbrücken vorliegen.

Die Existenz eines Kalziumsulfathalhydrates $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ wurde schon durch LAVOISIER (7), JOHNSTON (8) und MILLON (9) erkannt. — Seitdem beschäftigten sich sehr viele Arbeiten über das Halhydrat mit folgenden Fragen:

1. Ist Halhydrat ein echtes Hydrat oder eine Substanz mit zeolithischer Wasserbindung?
2. Ist Halhydrat rhomboedrisch, oder gehört es einem nicht rhomboedrischen Kristallsystem an? Sind die Kristalle einfach oder ähnlich dem Aragonit verzwillingt?

Die erste Frage entschieden die Untersuchungen von KÖBERGER (10), WEISER, MILLIGAN & ECKHOLM (11) und WEISER & MILLIGAN (12) zugunsten hydratischer Wasserbindung (vgl. z. B. Fig. 3).

Die zweite Frage konnte jedoch bis heute nicht einwandfrei beantwortet werden. Für rhomboedrisches Halhydrat sprechen die Aussagen von LACROIX (13), GAUDEFRY (14), FILL (15) und

CASPARI (16a und b). Andere Forscher halten es für rhombisch (LE CHATELIER (17) und GRENGG (18)), bzw. monoklin (ONORATO (19) und GALLITELLI (20)).

Hinsichtlich des Einflusses der Angaben von GRENGG und GAUBERT (21) denen gegenüber beiden ersten Autoren geben an, daß Kristalle in Schnitten senkrecht zur c -Achse verzwilligt und optisch anomal sind. Nach GALLITELLI aber sind die Kristalle einheitlich und optisch einwandfrei.

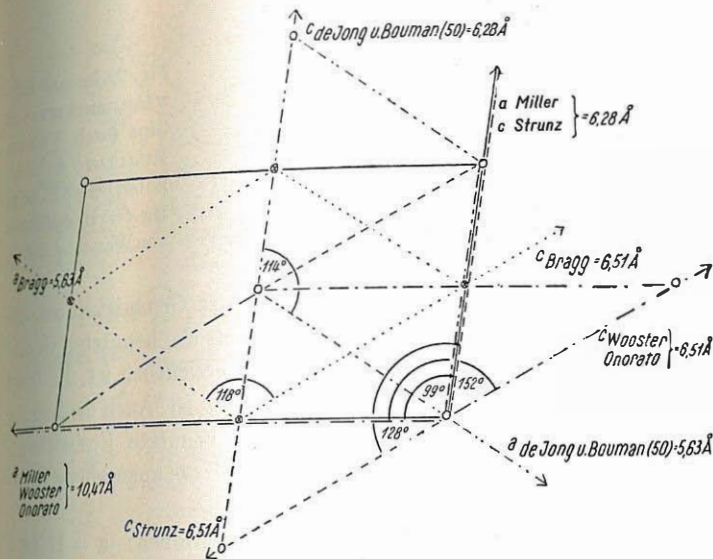


Fig. 2. Vorschläge für die Elementarzelle von Gips (in Anlehnung an STRUNZ: Mineralogische Tabellen).

GALLITELLI führte auch eine Strukturbestimmung am Halhydrat durch. Etwas später kam CASPARI (16b) mit einem neuen Strukturvorschlag, der aber der Kritik durch BÜSSEM & GALLITELLI (22) nicht standhielt. — Anschließend soll GALLITELLI'S Arbeit eingehender besprochen werden.

Die untersuchten Halhydratkristalle stellte GALLITELLI durch Einwirken von $\text{HN}\bullet_3$, NaCl - und MgCl_2 -Lösung auf Gips bei 50 , 80 und 300°C her. Bei der goniometrischen Vermessung erwiesen sie sich als monoklin.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1,7438 : 1 : 1,8515$; $\beta = 90^\circ$
 Mit der Einbettungsmethode wurden folgende Brechungsindizes
 gefunden: $n_\alpha < 1,559$; $n_\beta = 1,5595$; $n_\gamma = 1,5836$; $\Delta = 0,024$
 $2V = 13^\circ 54'$; Achsenebene (010); spitze positive Bisektrix parallel
 der c-Achse; Dichte: 2,75.

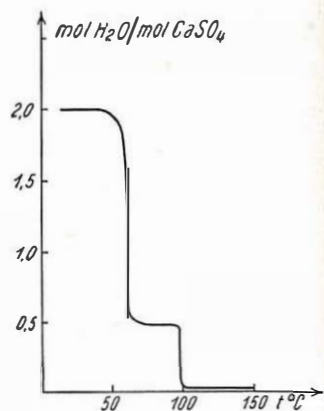


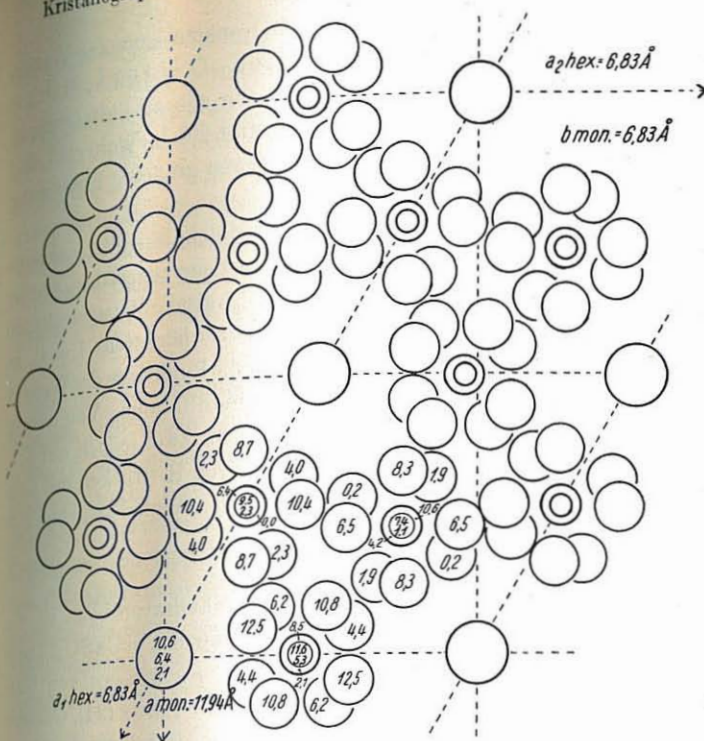
Fig. 3. Isobare Entwässerungskurve von Gips (nach WILSON, MILLIGAN & EMMETT, POLM) bei $p = 23$ mm Hg (= Dampfdruck von Wasser bei 25°C).

GALLITELLI gibt den Winkel β mit einer Genauigkeit an, die in keinem Verhältnis zu der Meßgenauigkeit des benutzten Goniometers steht, wie aus einer Wertetabelle ersichtlich ist. Es fragt sich daher, ob β wirklich von 90° verschieden ist. Auch die Angabe der Brechungsindizes erscheint für die benutzte Einbettungsmethode zu präzise, und es ist zweifelhaft, ob die angegebene Differenz zwischen n_α und n_β wirklich besteht.

Beschreibung der Struktur: Zelldimensionen: $a = 11,49 \text{ \AA}$ ($= b \sqrt{3}$); $b = 6,83 \text{ \AA}$; $c = 12,70 \text{ \AA}$; β nicht meßbar von 90° verschieden; $Z = 12$; Raumgruppe: $C 2 = C_2^3$.

Da sich der Achsenwinkel β bei der röntgenometrischen Untersuchung als nicht merklich von 90° verschieden erwies, und die festgestellten monoklinen Elementartranslationen praktisch eine rechtwinklige Zelle aufspannen, die in ihren Abmessungen einer orthohexagonalen Zelle entspricht (s. o.), geht GALLITELLI darüber, alle weiteren Überlegungen auf eine rhomboedrische Raumgruppe zu beziehen, obwohl eine LAUE-Aufnahme ein monoklines Diagramm ergab, das nur pseudorhomboedrisch war.

Für die rhomboedrisch aufgefaßte Struktur gilt dann (Fig. 4) Zelldimensionen: $a = 6,83 \text{ \AA}$; $c = 12,70 \text{ \AA}$; $Z = 6$; Raumgruppe: $C 3_2 = D_3^6$.



- = H₂O
- = O
- = Ca
- = S

Fig. 4. Halhydratstruktur (nach GALLITELLI) projiziert auf (001). Die Zahlen geben die Höhe der Atomlagen in Richtung c in Å an.

- $\frac{1c}{6} = 2,1 \text{ \AA}$
- $\frac{1c}{3} = 4,2 \text{ \AA}$
- $\frac{1c}{2} = 6,4 \text{ \AA}$
- $\frac{2c}{3} = 8,5 \text{ \AA}$
- $\frac{5c}{6} = 10,6 \text{ \AA}$

Das Gitter besteht aus Ketten in Richtung der c-Achse, längs deren Ca und SO₄ im Abstand von 3,2 Å abwechseln. Die Halhydrat-c-Achse ist im Vergleich zu der von Gips, längs deren ja die gleichen Ketten verlaufen, doppelt so groß. (Auch Halhydrat konnte im Verlaufe der vorliegenden Arbeit analog dem bekannten Vorkommen von Gips¹ nach der c-Achse fasrig erhalten werden.)

Durch die Lage der Kettenachsen in $\frac{1}{2} 0; 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ parallel der c-Achse entstehen weiträumige Kanäle ($\varnothing \sim 3 \text{ \AA}$), deren Achsen

¹ Vgl. z. B. W. JANSEN Z. Krist., 86 (1933), S. 171.

in $h = 0$ und $k = 0$ liegen. In diesen Kanälen sitzt das Wasser. Die SO_4 -Gruppen bilden Tetraeder mit $\text{S—O} = 1,49 \text{ \AA}$. Kalzium ist von 8 Sauerstoffatomen umgeben, die alle zu Sulfatgruppen gehören. Die Abstände sind hier: 2,4 und 2,6 \AA . Weiterhin sind jedem Ca noch 2 Wassermoleküle in etwas größerer Entfernung benachbart.

Bei Betrachtung der Lage der H_2O -Moleküle ergibt sich eine Unstimmigkeit, da dem Wasser eine Punktlage zugeordnet wurde, die eine höhere Symmetrie fordert ($2 = C_2$) als die Wassermoleküle erfüllen können, für die als Punktsymmetrie höchstens $1 = C_1$ in Frage kommt. Unwahrscheinlich ist auch die Punktlage des Wassers in Hinsicht auf die umgebenden Sauerstoffatome. Von einem H_2O sind vier Sauerstoffatome 3 \AA entfernt, zwei jedoch nur 2,2 \AA . Die beiden letzten Atome sind offenbar durch H-Brücken mit dem Wassermolekül verbunden, dafür ist aber der Winkel zwischen den beiden O-Atomen ($\sim 70^\circ$) zu klein.

Unmittelbar verknüpft mit dem Halbhydratproblem ist die Frage nach der Existenz und dem Charakter des $\gamma\text{-CaSO}_4$. Diese Modifikation bildet sich bei vorsichtigem Entwässern von Gips oder Halbhydrat, wie n. a. SCHOTT (23), VAN'T HOFF (24), GREEN (18) und NEWMAN & WELLS (25) zeigten. Bei Entwässerungstemperaturen von über 200°C muß nach den beiden letzten Autoren bereits mit der Bildung von $\gamma\text{-CaSO}_4$ (Berücksichtigt man, daß nach SCHÄFER (26) die Empfindlichkeitsgrenze der Pulvermethode unter Verwendung streng monochromatischer Strahlung bei 5% Beimengungen liegt, so darf man die mitgeteilten Ergebnisse nicht quantitativ werten, denn hier wurde einfach gefilterte Strahlung verwendet. Nach eigenen Untersuchungen mit einem Halbhydrat-Anhydritgemisch unter gleichen Bedingungen waren Anhydrit und $\gamma\text{-CaSO}_4$ wahrnehmbar.) rehydratisiert sich bei Zimmertemperatur und Gegenwart von Wasser begierig, was besonders durch CLOETZ (27), HAMMOND & WITHROW (28) und BOWER (29) klar erkannt wurde.

Durch Nichtbeachtung dieser Tatsachen erklärt sich eine ganze Reihe von Fehlschlüssen, die die umfangreiche Kalziumsulfatliteratur sehr widerspruchsvoll machen.

Über die Eigenschaften von $\gamma\text{-CaSO}_4$ sind spärliche Angaben. — LINK & JUNG (30) bestimmten die Dichte zu 2,56

GAUBERT (21) zu 2,6 und die Brechungsindizes zu $\omega = 1,505$; $\epsilon = 1,548$. — Die Struktur des $\gamma\text{-CaSO}_4$ unterscheidet sich eindeutig von der des Halbhydrates, wie WEISER, MILLIGAN & ECKHARDT (11) mit geeichten Pulveraufnahmen zeigten. — JUNG (31), RAMSDALL & PARTRIDGE (32), FEITKNECHT (33) und CASPARI (16) waren zuvor zu dem Irrtum gekommen, daß das Halbhydrat identisch sei. Dieser Irrtum war möglich, weil sie ihre Pulveraufnahmen nicht geeicht hatten, und die Diagramme von Halbhydrat und $\gamma\text{-CaSO}_4$ einander sehr ähnlich sind.

Mit der Bestimmung der Struktur von $\gamma\text{-CaSO}_4$ befaßten sich neben anderen Autoren besonders RINNE, HENTSCHEL & SCHIEBOLD (34), WASASTJERNA (35) und DICKSON & BINKS (36). Die beiden letzten Autoren fanden bei röntgenographischer Untersuchung von Anhydrit verschiedener Herkunft die Ergebnisse von RINNE, HENTSCHEL & SCHIEBOLD bestätigt. Aus der Flächenstatistik ergibt sich die Raumgruppe $I \sim S^2$ nicht als die einzig mögliche, doch wurden mit den RINNE'schen Zeldimensionen die Punktlagen für diese Raumgruppe mit $I \sim S^2$ berechnet. (WASASTJERNA berechnete die Struktur mit $I \sim S$.)

Beschreibung der Anhydritstruktur nach DICKSON und BINKS (Fig. 5):

Zeldimensionen:

$$a = 6,21 \text{ \AA}; b = 6,95 \text{ \AA}; c = 6,96 \text{ \AA}; Z = 4;$$

$$\text{Raumgruppe: } C c m m = D_{2h}^{17}.$$

Die Sulfatgruppen bilden Tetraeder mit $\text{S—O} = 1,55 \text{ \AA}$. Die Ca-Atome werden von 8 Sauerstoffatomen umgeben, die alle etwa gleichweit vom Kalzium entfernt liegen ($\text{Ca—O} = 2,5 \text{ \AA}$). In Richtung der a-Achse verlaufen Ketten, längs deren die Ca-Atome und SO_4 -Gruppen im Abstand von 3,1 \AA abwechseln. Dies entspricht den schon bei Gips und Halbhydrat beobachteten Ketten. (Auch der Anhydrit kann nach der Struktur beschrieben werden.)

Die Kalziumsulfate Gips, Halbhydrat, $\gamma\text{-CaSO}_4$ und Anhydrit sind als einzige bisher mit Sicherheit als selbständige Phasen erkannt worden.

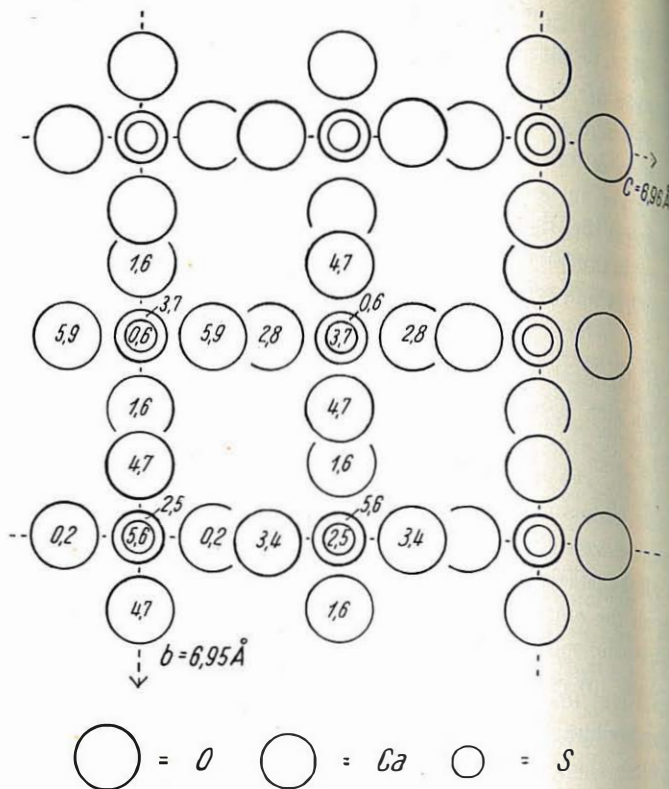


Fig. 5. Anhydritstruktur (nach DICKSON & BINKS) projiziert auf (100). Die Zahlen geben die Höhe der Atomlagen in Richtung a in Å an.

In wässriger Lösung ist Halbhydrat metastabil und γ -CaSO₄ völlig instabil, da es sich entweder sofort in Halbhydrat oder aber Anhydrit umwandelt. Dies zeigten vor allem PARTRIDGE & WIRTH (37) und POSNJAK (1), die (unter Einbeziehung der Ergebnisse anderer Autoren) das Löslichkeitsdiagramm von CaSO₄ in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur anstellten (Fig. 6). — POSNJAK sagt sogar, daß das γ -CaSO₄ auch in trockener Atmosphäre völlig instabil ist. Diese Aussage widerspricht aber den Ergebnissen von NEWMAN u. WELLS (25), die zeigen konnten, daß die Umwandlung von γ -CaSO₄ in Anhydrit einen kritischen Punkt besitzen muß.

WEISER & MORELAND (38) untersuchten, angeregt durch die Arbeiten früherer Autoren, die Fragen, ob Stuckgips über ein

gelförmiges Zwischenprodukt abbindet, und welchen Einfluß Fremdelektrolyte auf den Abbindeprozeß ausüben. — Beim Abbinden beobachtete Verzögerungen, die zur Annahme der gelförmigen Zwischenstufen geführt hatten, wurden auf einfache fällige Übersättigung zurückgeführt. Zugabe von feingemahltem Gips hebt sie sofort auf. Fremdelektrolyte, die die Löslichkeit von Gips,

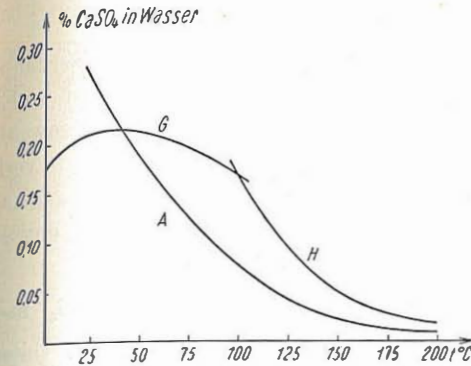


Fig. 6. Löslichkeit von: A = Anhydrit, G = Gips, H = Halbhydrat in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur nach POSNJAK.

Halbhydrat oder Anhydrit beeinflussen, vermögen die Induktionsperiode in weiten Grenzen zu verändern. — Die in der technischen Literatur und den Patentschriften in großer Zahl niedergelegten Verfahren lassen sich theoretisch durch diese, sowie die bei der Erforschung der kolloidalen und Oberflächenvorgänge bei der Schwimmaufbereitung (vgl. z. B. W. PETERSEN: Schwimmaufbereitung; Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936) gewonnenen Erkenntnisse erklären.

Oberhalb 1100° C existiert nach den Untersuchungen von GRAHMANN (39) und MASUDA (40) ein Haltepunkt in den Abkühlungs- und Erhitzungskurven von Anhydrit. Dieser thermische Effekt wird einer „Hochtemperaturform“ des Anhydrit, dem „ α -CaSO₄“, zugeschrieben. Das „ α -CaSO₄“ soll nach GRAHMANN monoklin sein. Er verfolgte die Umwandlung nicht nur thermometrisch, sondern auch mit dem Erhitzungsmikroskop. Ein hellgelb strahlender Körper ist aber ein schlechtes Objekt für kristallographische Untersuchungen. Auch sollte nach den Untersuchungen

an den isotypen Substanzen NaClO_4 (FINBAK & HASSEL (41)) und NaBF_4 (HERRMANN & ILGE (42), BRAEKKEN & HA (43)) erwartet werden, daß das „ α - CaSO_4 “ kubisch oder zumindest wirtelig ist.

Das Studium der Literatur zeigte, daß die von GALLITELLI vorgeschlagene Struktur und das optische Verhalten von Halbhhydrat noch geprüft werden mußte.

Ferner war zu untersuchen, ob γ - CaSO_4 überhaupt rein dargestellt werden kann und längere Zeit haltbar ist. — Es waren für seine Untersuchung Methoden zu entwickeln, die sowohl die Wasseraufnahme als auch die Umwandlung in Anhydrit verhindern. — Danach konnte die kristallographische Untersuchung angeschlossen werden mit dem Ziel, die morphologischen und optischen Eigenschaften und die Struktur festzulegen.

Weiterhin galt es, das hypothetische „ α - CaSO_4 “ nachzuweisen.

Mit den Ergebnissen der vorausgegangenen Untersuchungen war dann zu zeigen, welche Beziehungen zwischen Struktur und Verhalten der Kalziiumsulfate bestehen. Interesse galt dabei auch den Folgerungen für die technische Verarbeitung.

Voraussetzung für die Arbeit war, genaue Material- und Versuchsbeschreibungen zu geben. Besonders mußten die in der Literatur angegebenen Herstellungsverfahren für Halbhhydrat und γ - CaSO_4 kontrolliert werden.

B. Beschreibung des Materials und seiner Herstellung

a) Als Ausgangsmaterial der Untersuchungen kamen Gips und Anhydrit in Frage (vgl. Tab. 1 u. 2). Zur Kontrolle wurden quantitative chemische Analysen ausgeführt.

Untersuchungen an Dünnschliffen und Pulverpräparaten ergaben, daß α optisches Verhalten zeigten. Bei Probe γ waren vereinzelte Einschlüsse von Mutterlange zu beobachten, δ zeigte feinste Pigmenteinschlüsse. Die Anhydritkristalle von e enthielten stellenweise eine körnig-isotrope Masse. Dies ist offenbar der bereits chemisch festgestellte CaO -Gehalt. Schmelztemperatur (1450° C) durch Dissoziation bildet.

Tabelle 1.
Chemismus der verwendeten Gipsproben:

	α	β	γ	δ	ϵ	φ	κ	theor. Zus.
	%	%	%	%	%	%	%	%
Na_2O	0,09	0,03	0,06	—	nicht bestimmt	—	0,02	
K_2O	—	—	—	—	maximale	0,02	—	
MgO	0,06	0,03	0,09	0,04	Verunreinigung	32,47	32,51	32,56
CaO	33,41	32,17	32,08	32,73	0,25	—	0,02	
SrO	—	0,01	0,08	0,11	—	—	—	
BaO	—	—	—	—	—	—	—	
Al_2O_3	0,08	0,02	0,11	0,73	—	—	0,07	
Fe_2O_3	—	—	—	0,07	—	—	—	
SiO_2	46,92	46,20	45,37	46,30	—	46,40	45,96	46,51
SO_3	—	—	0,95	0,71	—	0,07	0,24	
CO_2	—	—	0,04	—	—	0,03	1	
Cl	—	—	—	—	—	21,04	20,85	20,93
H_2O	20,95	20,83	20,10	21,13	—	—	—	
	101,51	99,29	98,98	101,83		100,03	99,64	

- α : Gips von Reinhardbrunn } klare Spalttafeln nach (010).
 β : Gips von unbekanntem Fundort }
 γ : Gips von Nentershausen; von vielen Rissen durchgezogene Spalttafel, makroskopisch ohne Einschlüsse.
 δ : Gips von Eisleben; klare bis 5 mm große Kristalle mit: (110), (010) ((103), (001) sind angedeutet) prismatisch nach c-Achse.
 ϵ : Gips von Merck p. A. gefällt; mikroskopisch kleine Kristalle; Habitus ähnlich κ .
 φ : Gips aus reiner wäßriger CaSO_4 -Lsg. bei 65° und 85° C; Kristalle wie δ , nur kleiner (~ 1 mm).
 κ : Gips von Wiesloch; klare 2—4 cm große, dicktafelige Kristalle mit: (111), (110), (010).

b) Halbhhydrat auf nassem Wege hergestellt: — Sehr dünne Gipspaltblätter wurden nach KÖBERICH (10) bei erhöhter Temperatur längere Zeit in konzentrierter HNO_3 gehalten. Nach einigen Tagen bildeten prismatische Kriställchen unter allmählicher Aufzehrung des Gipses einen dichten Filz in der Lösung. War der gesamte Gips verbraucht, so endete auch das Kristallwachstum. Die größten Halbhhydratkristalle (bis zu 8 mm lang) wurden durch

alle Anhydrit-

(vgl. Tab. 2), der

Tabelle 2.
Chemismus der verwendeten Anhydritproben:

	a	b	c	d	e	theor. Zusammenh.
	%	%	%	%	%	%
Na ₂ O	0,02	0,07	nicht bestimmt			41,20
K ₂ O	—	0,03	nicht bestimmt			
MgO	—	0,03	nicht bestimmt			
CaO	41,22	41,08	40,78	41,38	42,63	58,80
SrO	0,01	—	nicht bestimmt			
BaO	—	—	nicht bestimmt			
Al ₂ O ₃	0,04	0,03	nicht bestimmt			
Fe ₂ O ₃			nicht bestimmt			
SiO ₂	—	0,01	nicht bestimmt			
SO ₃	58,95	58,50	57,99	58,97	57,08	
CO ₂	—	—	nicht bestimmt			
Cl	—	—	nicht bestimmt			
H ₂ O	0,01	0,04	0,02	0,02	0,08	
	100,25	99,76	98,79	100,40	99,79	

e zeigt einen gewissen CaO-Überschuß; d und e wurden aus p. A.-Substanzen gewonnen und deshalb auf eine Analyse verzichtet; c wurde aus Gips gewonnen (siehe unten).

- a: Anhydrit von Staßfurt; } rechteckige, klare Spaltstücke.
 b: Anhydrit von Celle; }
 c: Anhydrit von der Halhydratfertigung C (vgl. Tab. 3); klare bis 0,5 mm große Kristalle mit (100) (010) (101).
 d: Anhydrit aus konz. H₂SO₄ + CaSO₄ (nach SOMMERFELD (51)); klare bis 1 mm große Kristalle mit (100), (010), (111), (001).
 e: Anhydrit aus CaSO₄-Schmelze (Smp. = 1450° C); nach (100) dünnförmige Blättchen.

ganz langsame Umwandlung von Gips bei niedrigen Temperaturen gewonnen. Bei hohen Temperaturen bildeten sich kleine, dicht verfilzte Kristalle, denen oft Anhydritindividuen beigemischt waren.

Nach beendeter Umwandlung wurde das Halhydrat in eine Glas-sintermutsche übergeführt, gut mit lauwarmem Eisessig gewaschen, mit Alkohol und Äther abgespült und im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt. Kristalle, die 12 Monate lang an der Zimmerluft lagen

zeigten keine Veränderung. Dagegen gibt CASPARI (16a) an, daß seine Halhydratkristalle beim Stehen an Luft Gipsausblühungen bekamen. Wahrscheinlich waren sie nicht ausgiebig gewaschen und getrocknet worden, oder es hatte sich Luftfeuchtigkeit darauf kondensiert.

Neben Salpetersäure wurde noch Salzsäure sowie NaCl- und MgCl₂-Lösung zur Umwandlung benutzt. Dies führte bei etwas anderen Temperaturen zu analogen Ergebnissen, wie chemisch, optisch und röntgenographisch (geeichte Pulveraufnahmen) nachgewiesen wurde.

Feine, seidig glänzende Halhydratfasern entstanden beim Eindampfen einer reinen wäßrigen CaSO₄-Lösung bei 98° C (vgl. S. 195). In keinem der oben beschriebenen Versuche gelang die Herstellung von Halhydratkristallen unterhalb 45° C.

Darstellung von Halhydrat auf trockenem Wege: Mikroskopisch ausgesuchte Kriställchen (> 0,5 mm) von Gips wurden mit Kanadabalsam auf einen Lithiumberylliumboratglasfaden aufgekittet und goniometrisch vermessen. (Im folgenden wird für Li-Ber-Borat immer die Abkürzung „Libo“ gebraucht werden.)

Der Glasfaden wurde dann in die Libokapillare K (∅ = 0,5 bis 1 mm) der von ZINTL (44) angegebenen Apparatur (Fig. 7) eingeschmolzen. Eine größere Menge (2—3 g) der gleichen Substanz (über Silikagel getrocknet) wurde in das mit dem Hahn H verschließbare Rohr N eingewogen und N an Schriff E gehängt (Schutzhülle M erwies sich bei den verwendeten Libokapillaren als überflüssig). Schriff C wurde mit A verbunden. K und N konnte mit einem auf ± 5° C regnierbaren Elektroofen geheizt werden. — Der in K eingeschlossene Kristall diente zur späteren röntgenometrischen Untersuchung, die Substanz in N zur Bestimmung des Wasserverlustes und zu den optischen Untersuchungen. — Vor dem Anheizen wurde die Apparatur (Hahn P blieb geschlossen) evakuiert, eine Temperatur von 85° C eingestellt und durch Absaugen ein Druck von 24 mm Hg konstant gehalten. — Nach einer bestimmten Frist wurde K mit einer feinen Stiehflamme abgeschmolzen und die Apparatur für die Wägung von N durch Hahn F₁ mit trockener Luft gefüllt. Bestimmung des Wassergehaltes ergab, daß Halhydrat entstanden war. In Tab. 3a sind die Werte einer Versuchsreihe mit verschiedener Entwässerungsdauer für eine Probe angegeben (Aufbewahrung im Exsikkator über Silikagel).

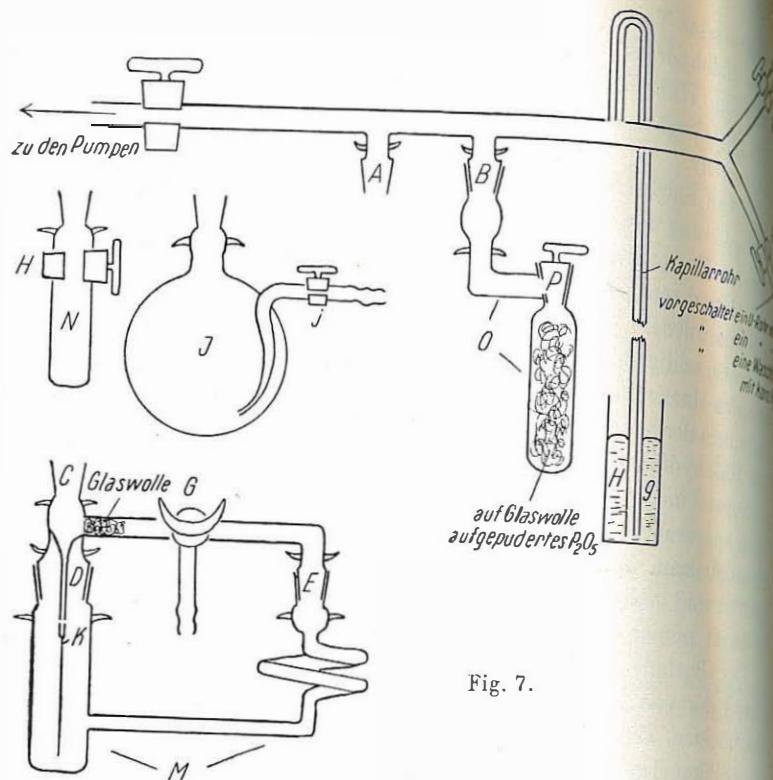


Fig. 7.

Tabelle 3.

Chemismus der verwendeten Halbhydratproben:

	21	23	26	29	32	35	38	41	theoret. Zusammens.
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CaO	38,41	38,56	38,46	38,53	38,39	38,28	nicht best.	38,60	
SO ₃	55,07	55,98	55,15	54,92	55,28	54,94	nicht best.	55,20	
H ₂ O	6,39	6,52	6,02	6,61	6,52	6,23	6,61	6,47	6,20
	99,87	100,06	99,72	99,99	100,33	99,56			

Darstellungsbedingungen und Morphologie:

21: Spaltblätter von Gips β 5 Wochen bei 50° C in 60%iger HNO₃; klar durchsichtige langprismatische trigonale Kristalle bis 8 mm lang mit:

(10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 2), (01 $\bar{1}$ 1), (0001); die beiden letzten Formen sind nur mit kleinen Flächen vertreten; häufig Verwachsungen nach (10 $\bar{1}$ 0), (01 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 2).

- 23: Gips ϵ wie bei 21 behandelt; Kristalle wie bei 21, nur kleiner (bis 0,2 mm).
 26: Spaltblätter von Gips β 10 Tage bei 80° C in 60%iger HNO₃; Kristalle wie bei 21, nur kleiner (bis 2 mm), neben (10 $\bar{1}$ 0) herrscht (01 $\bar{1}$ 1) vor.
 29: reine wäßrige CaSO₄-Lösung bei 98° C eingedampft; hex. prismatische Fasern, Dicke < 0,01 mm.
 32: Spaltblätter von Gips β 2 Wochen bei 80° C in konz. NaCl-Lsg.; Kristalle wie bei 26.
 35: Spaltblätter von Gips β 3 Wochen bei 55° C in konz. MgCl₂-Lsg.; Kristalle wie bei 26.
 38: Gips φ bei 60° C über P₂O₅ im Vakuum völlig entwässert und an Zimmerluft rehydratisiert; porzellanweiße Pseudomorphosen nach Gips.
 41: Gips φ bei 90° C und 24 mm Hg dehydratisiert; wie bei 38.

Tabelle 3a.

Entwässerung von Gips zu Halbhydrat bei 90° C und 24 mm Hg.

Versuch Nr.	I	II	III	IV	V
Dauer, Tage	10	15	20	25	40
% Wasserverlust	73,8	74,7	74,4	74,6	74,8

Material: Gips φ .

Tabelle 4.

Beschreibung der verwendeten γ -CaSO₄-Proben:

Der Wassergehalt schwankte zwischen 0,00 und 0,02%.

Darstellungsbedingungen:

- A: Halbhydrat 21 6 Tage lang im Vakuum über P₂O₅ bei 50° C entwässert.
 B: Halbhydrat 23 wie bei A entwässert.
 D: Halbhydrat 29 wie bei A entwässert.
 E: Halbhydrat 32 wie bei A entwässert.
 F: Gips φ wie bei A entwässert.
 A': Halbhydrat 21 2 Tage lang bei Atmosphärendruck und 100° C über P₂O₅ entwässert.
 B': Halbhydrat 23 wie bei A' entwässert.
 E': Halbhydrat 32 wie bei A' entwässert.
 F': Gips φ wie bei A' entwässert.

Morphologische Beschreibung:

Größere Halbhydratkristalle (> 0,5 mm dick) und besonders die Gipskristalle waren nach der Umwandlung durch viele Sprünge weiß geworden. Dünne Halbhydratkristalle hatten nur vereinzelte Sprünge und waren durch-

sichtig. Die goniometrische Untersuchung zeigte, daß die Fläche gut reflektierten und sich in ihrer Lage gegenüber dem Ausgangszustand nicht verändert hatten. — Da γ -CaSO₄ nur pseudomorph nach Gips bzw. Halbhydrat gewonnen werden kann, lassen sich keine weiteren morphologischen Aussagen machen.

Testproben, die 8 Monate offen gestanden hatten, nahmen nur 0,1—0,2% Wasser wieder auf.

Schließlich wurden Gipskristalle im Vakuum über Phosphor-pentoxid völlig zu γ -CaSO₄ entwässert und dann offen stehen gelassen. Nach kurzer Zeit hatte sich durch Wasseraufnahme aus der Luft wieder Halbhydrat gebildet, das sich nicht weiter veränderte (vgl. Tab. 3).

c) γ -CaSO₄ konnte nur durch vorsichtiges Entwässern von Gips und Halbhydrat hergestellt werden. Dazu wurde die Apparatur (Fig. 7) bei geöffnetem Hahn P ganz evakuiert und die Substanz auf 50° C erhitzt. Eine zweite Entwässerungsserie lief bei Atmosphärendruck und 100° C. Beide Verfahren führten (Nachw. chemisch, optisch und röntgenogr.) in allen Fällen zu γ -CaSO₄ (Tab. 4).

Zur Klärung der Diskrepanz zwischen den Angaben von NEWMAN & WELLS (25) und POSNJAK (1) über die Umwandlung von γ -CaSO₄ in Anhydrit wurden Halbhydratkristalle bei verschiedenen Temperaturen entwässert, unter Vermeidung von Rehydratation Pulverpräparate hergestellt (Beschreibung des Verfahrens auf S. 215) und mikroskopisch untersucht. (Auf gleiche Versuche mit Gips mußte verzichtet werden, weil die entstehenden Pseudomorphosen für die mikroskopische Untersuchung zu feinkristallin sind.) Durch die Spaltbarkeit von Halbhydrat nach dem flachen Rhomboeder (10 $\bar{1}$ 2) lagen immer genügend Schnitte annähernd senkrecht zur c-Achse vor. Diese zeigten, wie sich mit steigender Entwässerungstemperatur allmählich drei Lamellensysteme bildeten, deren jedes einer Prismenseite des Kristalles parallel lief. Die Lamellenscharen durchkreuzten sich und erzeugten eine Gitterung, die schon bei gewöhnlichem Lichte erkennbar war, weil die Lamellen gegenüber der einschließenden Kristallmasse eine wesentlich höhere Lichtbrechung hatten (Abb. 1). Mit der Entwässerungstemperatur nahm auch das Lamellenwachstum zu, bis der ganze Kristall umgewandelt war (Tab. 5). — Mit dem Dreh-tisch konnten die Lamellen eindeutig als Anhydritindividuen bestimmt werden. Ihre a-Achsen liefen der Halbhydrat-c-Achse

Tabelle 5.

Temperaturabhängigkeit des Auftretens von Anhydrit (A) neben γ -CaSO₄ (γ) bei der Dehydratation von Halbhydrat

Versuch Nr.	Temp. °C	Dauer Tage	Ergebnis der optischen Untersuchung
1	50	30	γ
2	50	60	γ
3	100	5	γ
4	100	10	γ
5	100	20	γ
6	150	2	γ
7	150	4	γ + wenige sehr feine A-Lamellen
8	150	8	γ + wenige sehr feine A-Lamellen
9	150	15	γ + häufiger feine A-Lamellen
10	200	2	γ + häufiger feine A-Lamellen
11	200	4	γ + viele A-Lamellen
12	200	6	A-Lamellen + Reste von γ
13	300	2	γ + viele A-Lamellen
14	300	4	A-Lamellen + Reste von γ
15	400	2	Nur A-Lamellen

parallel. Die b-Achsen der Anhydritindividuen lagen parallel einer der hexagonalen a-Achsen des Halbhydrats. Die nicht lamellar umgewandelten Kristallteile erwiesen sich als optisch einachsiges γ -CaSO₄.

Bei der Herstellung von γ -CaSO₄ muß man also oberhalb 100° C mit dem Auftreten von Anhydrit rechnen. Unterhalb 100° C ist γ -CaSO₄ aber rein darstellbar.

In Liboröhren eingeschmolzene Kristalle hatten sich nach 20 Monaten noch nicht verändert (röntgenogr. Nachw.). Demnach ist γ -CaSO₄ auch längere Zeit unverändert haltbar.

C. Halbhydrat

a) 1. Zur Festlegung der Kristallklasse und des Achsenverhältnisses wurden je 5 gutausgebildete Kristalle der Halbhydratproben von Tab. 3 (mit Ausnahme von 4 und 5) goniometrisch vermessen. — Im Rahmen der Meßgenauigkeit des Goniometers wurde die ditrigonal-skalaedrische Kristallklasse ($\bar{3}_m^2 = D_{3d}$) gefunden. Achsenverhältnis: $a : c = 1 : 1,054$ (Meßdaten in Tab. 6).

Tabelle 6.
Goniometrische Vermessung von Halhydratkristallen.

	2	3	4	5	6	Mittelwert
{10 $\bar{1}$ 0}	60° 10'	59° 45'	59° 57'	59° 44'	60° 15'	60° 10'
{01 $\bar{1}$ 1}	119° 54'	—	119° 29'	120° 14'	119° 41'	119° 41'
{10 $\bar{1}$ 2}	120° 00'	119° 53'	—	—	—	119° 57'
{10 $\bar{1}$ 0}/{0001}	89° 53'	—	90° 11'	—	—	90° 07'
{01 $\bar{1}$ 0}/{10 $\bar{1}$ 1}	43° 15'	—	43° 37'	43° 40'	43° 42'	43° 38'
{10 $\bar{1}$ 0}/{10 $\bar{1}$ 2}	61° 49'	62° 07'	—	—	—	61° 58'

In den Spalten werden nur die Mittelwerte der Ergebnisse wiedergegeben. Die einzelnen Meßwerte weichen davon nicht mehr als $\pm 28'$ ab. Genauigkeit der Einstellung bei dem benutzten Goniometer: 20'.

2. Von Probe 2—6 wurden Dünnschliffe und Pulverpräparate hergestellt. Die Lichtbrechung der Kristalle stimmte mit den von GALLITELLI (20) angegebenen Werten gut überein, es ließ sich aber nur $n_\gamma = 1,584$ genau bestimmen. Für die anderen Indizes war durch die gleich zu beschreibende Verdrillung nur ein Mittelwert zu erfassen. — Die Bestimmung erfolgte mit der Einbettungsmethode.

Bei gekreuzten Nicols zeigten die Kristalle in Schnitten parallel der c-Achse gerade Auslöschung und hohe Interferenzfarben. Senkrecht zu c waren die Kristalle in mehrere schwach doppelbrechende, undulös auslöschende Felder unterteilt. Diese Felder entsprachen nicht der manchmal vorhandenen Verwachsung nach {10 $\bar{1}$ 0} (Fig. 8), sondern durchsetzten die Kristalle oft ganz willkürlich. Hin und wieder griffen einzelne Felder lamellar ineinander über und erzeugten so eine sehr zarte Gitterung (Abb. 2). Im Gegensatz zur ähnlichen Erscheinung bei der Umwandlung: γ -CaSO₄ → Anhydrit (S. 206) war hier im gewöhnlichen Lichte nichts zu erkennen, es ist demnach kein merklicher Unterschied in den Brechungsindizes vorhanden. Die Untersuchung ergab, daß sich alle Felder auf drei optisch anomale zweiachsige und positive Individuen beziehen lassen. Ihre spitze Bisektrix (n_γ) verläuft in Richtung der c-Achse. 2V wurde zu 10—15° bestimmt. Die Achsenebenen liegen parallel den hexagonalen a-Achsen. — Da die Kristalle relativ klein sind (\varnothing maximal 0,7 mm), gelang es nur optisch Einzelindividuen zu isolieren.

Halhydratschliffe in Glycerin bei erhöhter Temperatur zeigten in Schnitten senkrecht c, daß sich die Kristalle zunehmend homogenisierten. Nach Tempern (2—3 Tage) bei ca. 70° C waren die Kristalle praktisch einheitlich und einachsige. Allerdings blieben ganz schwache undulöse Schatten zurück. Bei Abkühlung bildete sich wieder die bekannte Felderteilung heraus. Daß keine Umwandlung in γ -CaSO₄ stattgefunden hatte, zeigte sich am deutlichsten bei Schnitten parallel der c-Achse. Weder wurde merkliches Ansteigen der Doppelbrechung (Berekkompensator) noch Absinken der Lichtbrechung beobachtet (optische Daten von γ -CaSO₄ auf S. 215). Eine Dehydratation ist auch unwahrscheinlich, weil austretendes Wasser im Dünnschliff erhebliche Drucke zu überwinden hätte.

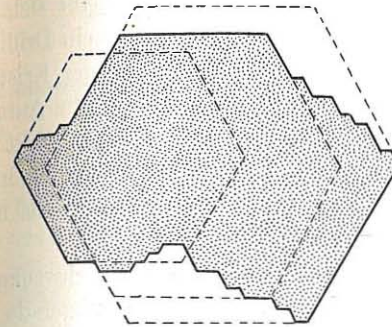


Fig. 8. Parallelstock von Halhydrat (punktiert). Die gestrichelten Linien ergänzen einige der am Aufbau beteiligten Einzelkristalle. Schnitt senkrecht.

Die nach den bisher bekannten Methoden hergestellten Halhydratkristalle sind also nicht homogen, sondern verdrillt. Die homogenen Bereiche sind dabei so klein und unregelmäßig miteinander verwachsen, daß es aussichtslos erscheint, sie mechanisch voneinander zu trennen. Bei ca. 70° C werden die Kristalle homogen und einachsige. Die starken inneren Spannungen (undulöse Doppelbrechung) werden nicht vollständig abgebaut. Berücksichtigt man, daß aus Lösungen bei erhöhter Temperatur (> 45° C) auskristallisierte Halhydratkristalle exakt rhomboidischen Habitus aufweisen, so wird wahrscheinlich, daß Halhydrat bei erhöhter Temperatur höhersymmetrisch ist.

3. Zur röntgenometrischen Untersuchung wurden Kristalle von $\mathcal{A}-\mathcal{F}$ benutzt (max. Länge 1,0 mm).

LAUE-Aufnahmen in Richtung $[0001]$, $[1\bar{0}10]$ und $[1\bar{1}00]$ (senkrecht zu den Prismenflächen) ergaben die LAUE-Symmetrie $\bar{3}_m^2 = D_{3d}$. Die Diagramme waren exakt rhomboedrisch, im Gegensatz zu GALLITELLI's Angabe, daß durch Wegfall weniger untergeordneter Reflexe ein monoklines Diagramm erhalten wurde, das nur pseudorhombodrisch war. Erklären läßt sich das vielleicht dadurch, daß bei GALLITELLI's Aufnahme ein Drillingsbereich im Kristall nicht stark ausgebildet war oder der Kristall nicht ganz im Primärstrahl gebadet wurde. — Die LAUE-Aufnahmen $[1\bar{0}10]$ und $[1\bar{1}00]$ zeigten schwachen Fehlordnungseffekt im Sinne von JAGODZINSKI & LAVES (45). Mehrere der niedrig indizierten Zonenkreise waren ausgeschmiert (Abb. 3). Als mögliche Fehlorderungsrichtung wurde $[1\bar{1}00]$ eingezeichnet.

Streng monochromatische Dreh- und Schwenkaufnahmen um die c-Achse zeigten, daß Reflexe mit $l = \text{ungerade}$ sich nicht auf die Schichtlinien zweiter Art einordneten (Abb. 4). Die Indizierung war erst nach Verdoppelung der a-Achse möglich. Hierauf wurden zur Kontrolle Dreh- und Schwenkaufnahmen um die a-Achse und die Richtung $[1\bar{1}00]$ mit langen Expositionszeiten gemacht. Auch hier zeigten sich schwache Zwischenschichtreflexe (Abb. 5). — Eine Täuschung durch Reflexe, die der Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ zugehören könnten, war durch die deutlich ausgebildeten Streifen der Bremsstrahlung bei einfach gefilterten Aufnahmen ausgeschlossen. Diagramme um $[1\bar{1}00]$ zeigten einzelne ausgeschmierte Reflexe, ein Zeichen, daß in dieser Richtung wirklich eindimensionale Fehlordnung vorliegt. Allerdings war der Effekt so schwach, daß eine quantitative Verfolgung nicht ratsam erschien.

Um den schon optisch erkannten Gitterverspannungen nachzugehen, wurde die Verbreiterung der Pulverlinien in Abhängigkeit von der Gitterspannung untersucht.

Hierzu wurde Halbhydrat mit einer Pulverkamera mit großem Auflösungsvermögen streng monochromatisch geröntgt.

Schon die visuelle Schätzung ergab eine erhebliche Linienverbreiterung, die mit zunehmenden Glanzwinkeln die Reflexe fast verwischte. — Das Pulverdiagramm wurde durchphotometriert und geeignete Reflexe, denen sich mit Sicherheit keine anderen mehr überlagerten, wurden vermessen, die Intensitätswerte mit

einer Eichkurve in lineare Intensitäten umgezeichnet und dann die lineare Halbwertsbreite bestimmt. — Die Verzerrungsverbreiterung erwies sich dabei als so groß, daß die Verbreiterung der Linien durch den Teilchengrößeneffekt außer acht gelassen werden konnte. Bei Multiplikation der Halbwertsbreite b mit $\frac{1}{\tan \vartheta}$ ergab sich bei Berücksichtigung der Meßfehler eine gewisse Konstanz der Werte, so daß der Verspannungseffekt offenbar keine zu starke Anisotropie aufweist (Tab. 7).

Tabelle 7.

(h k · l) vgl. Bem. in Tab. 9 a S. 218	ϑ	$\frac{1}{\tan \vartheta}$	b linear in mm	$\frac{b \cdot 1}{\tan \vartheta}$
006	25,6	2,08	0,49	1,02
214	27,9	1,89	0,81	1,53
220	28,4	1,85	1,07	1,89
324	38,9	1,24	1,36	1,69
500	39,2	1,23	1,40	1,72
248	40,3	1,18	1,44	1,70
504	44,1	1,03	1,82	1,87
260	47,0	1,08	1,68	1,81

Vielleicht sind die starken Verspannungen des Halbhydratgitters mit ein Grund für die große Löslichkeit in Wasser und damit für die Reaktionsfähigkeit beim Abbindeprozeß.

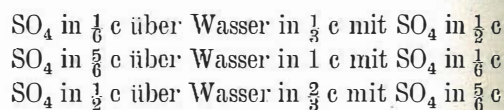
b) Deutung der Ergebnisse

Das Halbhydratgitter ist bei höheren Temperaturen rhomboedrisch (vermutlich oberhalb 45° C) und läßt sich in der von GALLITELLI angegebenen Raumgruppe $C 3_2 2$ beschreiben. Die speziellen Punktlagen GALLITELLI's sind aber teilweise unrichtig. Das Gitter unterscheidet sich von dem unter 1) beschriebenen Gitter des $\gamma\text{-CaSO}_4$ im wesentlichen dadurch, daß Wassermoleküle in der Zelle enthalten sind, die den Ca- und den SO_4 -Gruppen Verdrehungen und Verriickungen aufzwingen. — Die Deformationen sind bei erhöhter Temperatur nicht bedeutend, da das Wasser in dem locker gepackten Gitter relativ weit von den Kationen entfernt ist und für seine Bindung hauptsächlich Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der SO_4 -Gruppen in Frage kommen. Die Energie der

Wasserstoffbrückenbindung ist verhältnismäßig klein. Geringe Temperaturunterschiede ergeben schon starke Differenzen in der Stärke der Bindung. Das Wasser steht auch bei erhöhter Temperatur in fester Beziehung zum Halhydratgitter, wie die optische Untersuchung klar zeigt (S. 209). — Gerade die Optik ist ja sehr empfindlich gegen Änderungen im Bindungszustand. — Der Einfluß der H-Brückenbindung auf die Symmetrie der Zelle aber macht sich erst mit sinkender Temperatur stärker durch zunehmende Deformation des Gitters bemerkbar. Dabei muß sich jede SO_4 -Gruppe so verschieben und drehen, daß sich eines ihrer Sauerstoffatome bis auf $\sim 2,7 \text{ \AA}$ einem Wassermolekül nähert. — Mit jedem H_2O können sich zwei SO_4 -Gruppen über H-Brücken verbinden. Der Brückenwinkel muß $\sim 110^\circ$ betragen.

Für die folgenden Überlegungen zieht man am besten auch die Zeichnung des $\gamma\text{-CaSO}_4$ -Gitters auf S. 225 zu Rate.

Bei Betrachtung der völlig undeformiert gedachten Halhydratstruktur ($\gamma\text{-CaSO}_4$ -Struktur mit H_2O in den Kanälen) ist die Verbindung von SO_4 mit H_2O nur zwischen zwei Tetraedern möglich, deren Schwerpunkte um 120° in der Basisebene gegeneinander mit dem Zentrum eines „Kanals“ als Scheitelpunkt verdreht sind. Die 6 um einen „Kanal“ gruppierten Sulfattetraeder werden sich unter den genannten Bedingungen folgendermaßen über Wassermoleküle miteinander verbinden (die angegebenen Lagen betreffen die Schwerpunkte):



Erst nach dieser letzten Gruppierung wird die Identität erreicht. Die Translationsperiode in Richtung der c-Achse wird also durch Anbildung der Wasserstoffbrücken verdoppelt.

GALLITELLI'S Struktur bringt zwar diese Tatsache zum Ausdruck, der H-Brückenwinkel beträgt aber nur 70° . Die folgenden Überlegungen werden auch hier eine Klärung bringen.

Nach der Deformation durch die Brückenbildung liegt an Stelle der rhomboedrigen Ursprungszelle eine rhombische c-flächenzentrierte Zelle vor. Während diese Umordnung in Richtung der c-Achse relativ streng erfolgt, bieten sich beim Ausbreiten in den

Richtungen senkrecht dazu auf Grund der Symmetrie der Ursprungszelle drei verschiedene Möglichkeiten für das „Einschnappen“ der SO_4 -Gruppen. Die neue Zelle wird also dreimal um jeweils 120° um die c-Achse verdreht und um je $\frac{1}{3} c$ verschoben auftreten können. — GALLITELLI'S Struktur stellt demnach nicht eine einzelne Halhydratzelle dar, sondern eine Kombination von drei Zellen. Unter Berücksichtigung dieser Vorstellung folgt bei Betrachtung des entsprechend kombinierten reziproken Gitters (Fig. 9), daß sich röntgenometrisch rhomboedrische Pseudosymmetrie ergeben muß und daß die a-Translation verdoppelt wird.

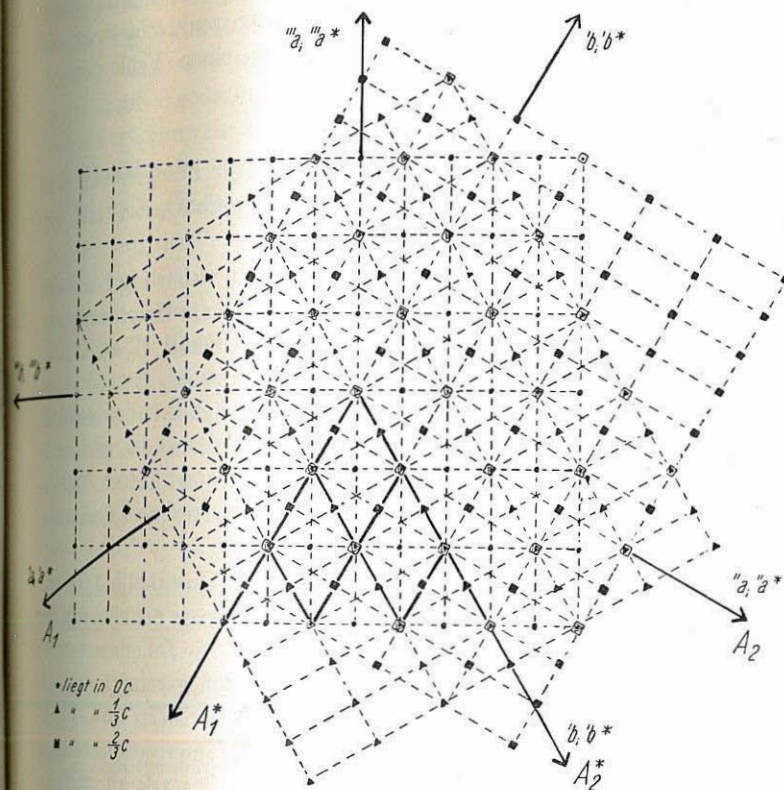


Fig. 9. Reziprokes Gitter des verzwilligten rhombischen Halhydrates, projiziert auf die reziproke (h k 0)-Ebene. Die gestrichelten Buchstaben geben die Achsen der 3 um je 120° verdrehten rhombischen Grundgitter an, A_1 und A_2 die des rhomboedrigen Übergitters. Die gestrichelten Buchstaben bezeichnen die reziproken Achsen.

Die beiden SO_4 -Tetraeder, die bei GALLITELLI anscheinend unter 70° mit einem Wassermolekül verbunden sind, gehören zu zwei verschiedenen Wassermolekülen in zwei verschiedenen Gittern.

So lassen sich auch die beobachteten Fehlrichtungen und Anomalien erklären. — Die drei rhombischen Teilgitter sind nicht streng für sich und nebeneinander ausgebildet, sondern zeigen alle Übergänge ineinander. Dabei treten Verspannungen auf, in den Dünnschliffen durch undulöse Auslöschung, in den Röntgenaufnahmen durch stark diffuse Untergrundschwärzung und Verbreiterung der Reflexe erkennbar. Die berechnete Fehlrichtungsrichtung war $[1\bar{1}00]$. Beim Blick auf Fig. 4, S. 195, fällt sofort auf, daß diese Richtung auf regelrechten Ca-SO_4 -Schichten senkrecht steht, die in Drillingsstellung zueinander natürlich einen Fehlrichtungseffekt hervorrufen.

D. γ - CaSO_4

a) Auf eine makroskopisch-morphologische Beschreibung muß verzichtet werden, da keine idiomorphen γ - CaSO_4 -Kristalle hergestellt werden konnten.

1. Mikroskopische Untersuchungen. Nach vielen ergebnislosen Versuchen erwies sich folgendes Verfahren für die Herstellung von orientierten Schliffen als brauchbar: „Hostakoll C monomer“ polymerisiert sich bei Zimmertemperatur nach Zugabe des „Härter P“ innerhalb weniger Stunden zu einem glasklaren, schneid- und schleifbaren Kunststoff, der sich in organischen Lösungsmitteln nicht löst und auf gut entfetteten Oberflächen fest haftet. Temperaturen bis zu 150°C werden ohne weiteres ertragen (Hersteller: Farbwerke Höchst)¹.

Halbhydratkriställchen wurden in kleine Hostakollblöcke eingepolymerisiert und dann mit einer feinen Laubsäge Scheiben in der gewünschten Orientierung herausgeschnitten. Die Scheiben wurden auf einer Seite geschliffen, mit Äther sorgsam gereinigt und auf Objektträger mit neuem Hostakoll aufpolymerisiert und fertiggeschliffen. — Es war vorteilhaft, den Polymerisationsvorgang durch sparsamste Verwendung von Härter P stark zu verlangsamen (Dauer etwa 1 Tag), da sich sonst eine störende Spannungsdoppelbrechung bemerkbar machte.

¹ Herrn Dr. MEDEBACH von der Firma LEITZ, Wetzlar, bin ich für freundlichen Hinweis sehr zu Dank verbunden.

Ein Teil der Objektträger wurde soweit verkleinert, daß sie sich in das Kölbchen J (Fig. 7) einführen ließen, der andere Teil zum späteren Vergleich mit Deckglas und Kanadabalsam abgedeckt.

J kam unter Zwischenschaltung eines Halmes an Schliff A der Entwässerungsapparatur und wurde ein bis zwei Wochen lang bei 50°C und geöffnetem Hahn P evakuiert gehalten. — Dann wurde der Hahn zwischen J und A geschlossen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. — Durch Hahn j konnte mit Ca getrocknetes Xylol einströmen und das Kölbchen ganz erfüllen. — J wurde dann umgedreht und in ein Becken mit Xylol getaucht. Dadurch gelangten die Schläufe in das Becken, ohne mit der Luft in Berührung gekommen zu sein. Sie wurden einzeln herausgenommen und noch xylolflecht abgedeckt. — Für die Herstellung von Pulverpräparaten (vgl. Hinweis auf S. 206) wurde loses Kristallpulver in J gefüllt und nach der Umwandlung entsprechend behandelt.

Die Untersuchungen (Drehtisch) ergaben, daß die Kristalle in Richtung der Prismenzone von geraden Rissen durchzogen wurden, quer dazu hatten sich, vor allem in dickeren Kristallen, vereinzelte unregelmäßige Sprünge gebildet. Bei gekreuzten Nicols löschten die Kristalle nach der Prismenzone und senkrecht dazu scharf aus. Schnitte senkrecht zur Prismenzone zeigten Aufteilung in Blöckchen, bei gekreuzten Nicols blieben sie aber beim Drehen des Mikroskopes einheitlich ausgelöscht, und im Konoskop zeigte sich eine scharfe, einachsige-positive Interferenzfigur. Die Brechungsindizes wurden mit der Einbettungsmethode bestimmt: $\omega = 1,501$; $\epsilon = 1,546$; $\Delta = +0,045$.

Die gegenüber Anhydrit ($n_\gamma = 1,6$) sehr niedrige Lichtbrechung führte zu der Vermutung, daß beim Entweichen des Wassers aus dem Halbhydratgitter dieses sich nicht wesentlich umbaut. Die hohe Doppelbrechung ließ auf stark anisometrischen Bau schließen.

2. Röntgenometrische Untersuchungen. Drehaufnahmen mit streng monochromatischer Strahlung ergaben, daß die verschiedenen aus Halbhydrateinkristallen hergestellten Proben (Tab. 4) ebenfalls Einkristalle waren. Die Aufnahmen glichen einander völlig. Zur Strukturanalyse wurden die genannten Proben in gleichem Maße herangezogen.

α. Festlegung der LAUE-Symmetrie: Durchstrahlung in Richtung der Prismenzone (= c-Achse; a-Achsen die dazu senkrechten Richtungen durch die Prismenkanten) ergab 6zählige Diagramme. Senkrecht und parallel zur Prismenzone wurden Symmetrieebenen gefunden. — Demnach liegt die LAUE-Symmetrie $\frac{a}{m}$ mm vor, und es sind folgende Kristallklassen möglich: $\frac{a}{m}$ mm, 6 mm, $\bar{6}2m$ und $\bar{6}2$.

β. Die Bestimmung der Zelldimensionen wurde mit Dreh- und Schwenkaufnahmen durchgeführt. Durch Verwendung von Mo-Strahlung konnten hohe Interferenzordnungen vermessen werden. Daneben wurden Aufnahmen mit streng monochromatischer Cu-Strahlung ausgewertet. Ergebnis: a = 6,99 Å; c = 6,32 Å. Kontrolle mit geeichten Pulveraufnahmen führte zu folgenden endgültigen Werten:

$$a = 6,99 \text{ \AA}; c = 6,34 \text{ \AA}$$

(Nähere Angaben Tab. 8a n. b)

Tabelle 8a.

Berechnung der Zelldimensionen von γ -CaSO₄ aus Drehaufnahmen.

Kristall	Art der Strahlg.	Translat.-richtung	Zahl der vermess. Ordnung.	ermittelte Translat.-Periode	Mittelwert
A ₁	Mo	10 $\bar{1}$ 0	6	7,02	6,99
A ₂	Mo	10 $\bar{1}$ 0	6	6,98	
A ₃	Cu	10 $\bar{1}$ 0	3	6,96	
B ₁	Cu	10 $\bar{1}$ 0	3	6,98	
E ₁	Mo	10 $\bar{1}$ 0	6	7,03	
A' ₁	Mo	10 $\bar{1}$ 0	6	6,99	
A ₁	Mo	1 $\bar{1}$ 00	9	12,01	12,06
A ₂	Mo	1 $\bar{1}$ 00	9	12,15	
E ₁	Mo	1 $\bar{1}$ 00	9	12,09	
B ₂	Mo	1 $\bar{1}$ 00	9	11,99	
A ₃	Mo	0001	6	6,32	6,32
A ₁	Mo	0001	6	6,38	
A ₁	Cu	0001	2	6,30	
A ₂	Cu	0001	2	6,33	
B ₁	Cu	0001	2	6,30	
A' ₂	Mo	0001	6	6,29	

Tabelle 8b. Präzisionsbestimmung der Zelldimensionen mit geeichten Pulveraufnahmen Eichsubstanz NaCl (StaBurt).

Intens. gesch.	Intens. berechnet	sin ² φ	NaCl sin ² φ berechnet	sin ² φ korrigiert	(h k · l) vgl. Bem. in Tab. 9 a S. 218	$\frac{h^2}{3a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{4c^2}$
6	5442	0,04984		0,04804	110	0,01606 · 3
8	16548	0,06589		0,06417	200	0,01604 · 4
8	1536	0,07644	0,07483	0,10744	112	0,01619 · 3 + 0,01472 · 4
4	1586	0,10890	0,14957	0,16056	301	0,01620 · 9 + 0,01476 · 1
7	2904	0,15079		0,18096	113	0,01613 · 3 + 0,01473 · 9
5	144	0,16176		0,20463	302	0,01618 · 9 + 0,01475 · 4
2	144	0,18211				
7	7116	0,20572	0,22444	0,26917	312	0,01615 · 13 + 0,01478 · 4
5	1392	0,22549				
4		0,27029	0,29910	0,35412	411	0,01616 · 21 + 0,01474 · 1
3	72	0,30030				
1		0,35545	0,37390	0,38518	105	0,01619 · 1 + 0,01476 · 25
7	60	0,37524		0,40350	500	0,01614 · 25
1	300	0,38663	0,44863			
3	300	0,40500				
7	2388	0,45034		0,45305	420	0,01618 · 28
5		0,45485				

Bedeutung der Zahlen für die geschätzten Intensitäten:

1 = äußerst schwach; 2 = sehr schwach; 3 = schwach; 4 = mittel-schwach; 5 = mittel; 6 = stark; 7 = sehr stark; 8 = äußerst stark. Präparat \varnothing = 0,8 mm.

Tabelle 9a.

Flächenstatistik

(h k · l) bedeutet hexagonales Flächensymbol unter Weglassung
von i = -(h + k).

(h k · l)	I gesch.	(h k · l)	I gesch.	(h k · l)	I gesch.
120	ss	145	s	242	
120	ss	146	s	242	st
121	st	150	m	242	st
121	m	150	m	243	m
121	st	151	s	244	s
122	st	151	s	245	—
122	st	152	st	246	—
122	st	152	st	246	s
123	m	152	m	250	s
123	m	153	—	251	m
124	m	154	—	252	m
124	m	155	—	253	s
125	s	156	—	254	ss
126	m	160	s	255	s
126	m	161	—	256	—
126	s	162	st	260	ss
130	m	163	—	260	st
131	s	164	—	261	st
131	s	165	—	261	st
132	st	170	st	261	st
132	m	170	m	262	st
133	ss	230	m	262	st
133	ss	230	m	263	ss
134	st	231	s	264	—
135	s	231	m	265	—
135	s	231	m	266	s
136	s	232	m	340	s
140	ss	233	ss	340	s
140	s	233	ss	341	ss
141	s	234	s	341	s
142	st	234	ss	342	st
142	st	235	s	342	m
142	st	236	s	342	st
143	m	236	s	343	s
143	s	240	s	344	s
144	m	240	s	345	—
144	m	241	—	346	—

(h h · l)	I gesch.	(h h · l)	I gesch.	(h h · l)	I gesch.
110	st	224	ss	442	st
110	st	226	m	443	ss
111	st	223	—	444	m
112	st	225	—	445	ss
112	st	330	st	446	m
113	s	331	ss		
113	s	332	st	(00 · l)	I gesch.
114	m	333	ss		
115	ss	334	m	001	—
116	ss	335	—	001	—
220	st	336	ss	002	—
221	m	440	st	002	—
221	st	441	—	003	st
222	—	—	—	003	st
—	—	—	—	004	—
—	—	—	—	005	—
—	—	—	—	006	st
—	—	—	—	006	st

(h 0 · l)	I gesch.	(h 0 · l)	I gesch.	(h 0 · l)	I gesch.
100	st	204	s	405	ss
100	st	204	s	406	ss
101	s	205	s	500	st
101	s	205	s	501	ss
102	st	206	m	502	s
102	m	300	st	502	s
103	ss	301	st	503	ss
103	s	302	st	504	s
104	st	302	st	505	—
104	st	303	ss	506	s
105	ss	304	m	600	st
106	s	305	ss	601	ss
200	st	306	ss	602	s
201	st	400	st	603	ss
201	m	401	s	604	m
202	st	401	s	605	—
202	m	402	ss	700	s
203	s	403	—	701	—
203	s	404	s	702	m

γ . Die Flächenstatistik (Tab. 9a) wurde auf monochromatische Schwenk- und Weißenbergaufnahmen um die a- und c-Achsen sowie die Richtungen $[1\bar{1}00]$ und $[01\bar{1}1]$ gegründet. Folgende Reflexgruppen wurden beobachtet:

(h k l)	in allen Ordnungen
(h h 2h)	in allen Ordnungen
(h \bar{h} 0l)	in allen Ordnungen
(00 0l)	nur mit $l = 3n$.

Dieses Ergebnis ist charakteristisch für die Raumgruppen $C_{6_2}2$ und $C_{6_4}2$. Daneben erscheinen noch als möglich:

$$C \frac{6}{m} \text{ mm}; C 622; C 6 \text{ mm}; C \bar{6}m2; H \bar{6}m2.$$

Die Wahl unter diesen Gruppen wurde durch die bei der Besprechung der Halhydratstruktur vorausgegangenen Überlegungen entschieden zugunsten der zuerst genannten Raumgruppen beeinflusst, und es wurde mit $C_{6_2}2 = D_6^4$ weitergearbeitet.

δ . Dichtebestimmung und Anzahl der Moleküle pro Zelle: Halhydrat wurde bei 50°C im Vakuum entwässert. Die Substanz befand sich dabei in dem Gefäß N, dessen Hahn H mit sirupöser Phosphorsäure abgedichtet war, da das gewöhnliche Hahnfett in Toluol löslich ist. Die Bestimmung wurde wie mit einem gewöhnlichen Pyknometer ausgeführt. Aus 7 Bestimmungen ergab sich als Mittelwert: $D = 2,58_7 \text{ g/cm}^3$.

Dieser Wert deckt sich gut mit dem von LINK & JUNG (30) angegebenen. Der Wert von GAUBERT (21) liegt mit 2,61 sehr hoch. Wahrscheinlich war das von ihm benutzte $\gamma\text{-CaSO}_4$ bei zu hohen Temperaturen dargestellt worden und enthielt schon einen bedeutenden Anteil Anhydrit.

Aus der ermittelten Dichte errechnete sich die Zahl der Moleküle pro Zelle zu $Z = 3$.

ϵ . Punktlagen: In $C_{6_2}2$ kamen folgende Punktlagen in Frage:

1. 3 Ca in (a) $0000; 00\frac{1}{3}; 00\frac{2}{3}$ 2. 3 Ca in (c) $\frac{1}{2}00; \frac{1}{2}\frac{2}{3}; \frac{1}{2}\frac{1}{3}$
 3 S in (b) $00\frac{1}{2}; 00\frac{5}{6}; 00\frac{1}{6}$ 3 S in (d) $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{6}; \frac{1}{2}\frac{1}{6}$
 12 O in (k) $x y z; \bar{y}, x - y, \frac{2}{3} + z; y - x, \bar{x}, \frac{1}{3} + z;$

Für die Ca- und S-Punktlagen wurde die Entscheidung zwischen Fall 1 und 2 durch Beobachtung der Reflexionen (h k l) gefällt. Für Fall 1 müßten durch die speziellen Auslöschungsgesetze die Reflexionen (h k l) mit l ungleich $3n$ weitestgehend geschwächt

sein. Für Fall 2 gilt dies nur für Reflexionen mit $h = 2n, k = 2n$. Die in Tab. 9b aufgeführten Interferenzen entschieden zugunsten von Fall 2.

Tabelle 9b.

Reflextabelle für die Punktlagendiskussion.

(Indizes s. Bem. Tab. 9a Seite 218.)

(h k l)	l	(h k · l)	I	(h k · l)	I	(h k · l)	I	(h k · l)	I	(h k · l)	I
211	st	311	s	321	m	411	s	421	—	621	—
212	st	312	st	322	m	412	st	422	sss	622	—
213	m	313	ss	323	ss	413	m	423	s	623	ss
214	m	314	st	324	s	414	m	424	—	624	—
215	m	315	s	325	s	415	s	425	—	625	—
216	m	316	s	326	s	416	s	426	st	626	s

Unter der Voraussetzung, daß die Sulfatgruppen nahezu ideale Tetraeder bilden, kamen für die Sauerstoffpunktlagen 3 unbestimmte Parameter in Frage. — Bedenkt man, daß die Umwandlung von Halhydrat in $\gamma\text{-CaSO}_4$ nur geringen Energieaufwand erfordert, so ist zu erwarten, daß die Atome ihre Lage generell beibehalten und nur die durch die Wasserbindung verursachten geringfügigen Verrückungen und Drehungen aufgehoben werden. Die geometrische Betrachtung ergab, daß unter diesen Voraussetzungen folgende ungefähre Werte in Frage kommen:

$$x \sim 0,44 \quad y \sim 0,14 \quad z \sim 0,36.$$

φ . Intensitätsberechnung und genaue Parameterbestimmung:

— Die relative Intensität der Reflexionen wurde nach folgenden Ausdrücken berechnet:

$$1. J = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin \vartheta \cos \vartheta} \cdot \left| \sum_i F_i \cdot e^{2\pi i (h, v_i)} \right|^2 \text{ für Dreh- und Weißenbergaufnahmen}$$

$$2. J = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \left| \sum_i F_i \cdot e^{2\pi i (h, v_i)} \right|^2 \cdot H \text{ für Pulveraufnahmen}$$

Für die Intensitätsmessung wurden streng monochromatische Weißenberg-, Dreh- und Pulveraufnahmen benutzt. (Bei Drehaufnahmen kommt zum Ausdruck 1 natürlich noch der Flächenhäufigkeitsfaktor H hinzu.)

Die Werte für F wurden den Internationalen Tabellen entnommen, und dabei berücksichtigt, daß die SO_4 -Gruppen neben

einfachen und doppelten covalenten Bindungen auch einen bedeutenden Anteil Heterobindung besitzen. (Man vergleiche z. B. mit L. PAULING: The nature of the chemical bond; Ithaca N. Y. 1948.)

Tabelle 10.

Vergleich von geschätzten und berechneten Intensitäten in den monochromatischen Weissenberg-Diagrammen um a $[10\bar{1}0]$; b $[0001]$; c $[1\bar{1}00]$ (Indizes s. Bem. Tab. 9a, Seite 218).

(h h · 0)	I gesch.	I ber.	$\sin^2 \theta$ ber.
100	8	6208	0,0162
200	8	2758	0,0647
300	5	253	0,1455
400	5-6	297	0,2585
500	2	50	0,4040
600	4	141	0,5820
700	—	2	0,7920
110	7	907	0,0485
210	—	4	0,1132
310	3	102	0,2101
410	—	0	0,3395
510	2	32	0,5010
610	1	16	0,6950
220	6	362	0,1939
320	2	37	0,3071
420	4-5	199	0,4525
520	1-2	21	0,6305
620	4	128	0,8410
330	2	35	0,4365
430	1	17	0,5980
440	3-4	108	0,7760
530	—	0	0,7920

b

(h 0 · 1)	I gesch.	I ber.	$\sin^2 \theta$ ber.
200	8	2758	0,0647
300	4	253	0,1455
400	5	297	0,2585
500	2	50	0,4040
600	3	121	0,5820
700	—	2	0,7920
001	—	0	0,0147
101	—	1	0,0809
201	3-4	203	0,0797

Fortsetzung

(h 0 · 1)	I gesch.	I ber.	$\sin^2 \theta$ ber.
301	4	242	0,1602
401	—	13	0,2732
501	—	1	0,4187
601	—	0	0,5967
701	—	0	0,8067
002	6-7	1618	0,0590
102	3-4	187	0,0752
202	5	593	0,1237
302	1	46	0,2045
402	1	46	0,3175
502	1	28	0,4630
602	—	1	0,6410
702	3	127	0,8510
003	6	877	0,1327
103	1	47	0,1489
203	—	4	0,1974
303	—	8	0,2782
403	—	1	0,3912
503	—	5	0,5367
603	—	3	0,7147
004	—	0	0,2360
104	2	60	0,2522
204	—	0	0,2906
304	3	170	0,3715
404	—	6	0,4945
504	1	34	0,6400
604	—	0	0,8180
005	—	0	0,3687
105	—	5	0,3849
205	—	14	0,4277
305	—	5	0,5142
405	—	1	0,6272
505	—	1	0,7727
006	4	197	0,5315
106	—	18	0,5477
206	3	99	0,5961
306	—	17	0,6770
406	4-5	418	0,7900

c

(h h · l)	I gesch.	I ber.	$\sin^2 \theta$ ber.
110	6	907	0,0485
220	5	362	0,1999
330	2	35	0,4365
440	4	108	0,7790
111	3	63	0,0532
112	4	128	0,1076
113	1	12	0,1812
114	4	158	0,2845
115	—	5	0,4172
116	1	14	0,5800
221	2	50	0,2086
222	1	17	0,2529
223	—	2	0,3266
224	—	10	0,4299
225	—	0	0,5626
226	3—4	100	0,7254
331	—	3	0,4512
332	3	86	0,4956
333	—	3	0,5692
334	2	44	0,6725

Nach dem Verfahren der graphischen Annäherung zweier Parameter durch Auftragen der Intensitäten gegen p wurden folgende Werte erhalten:

$$x = 0,445 \quad y = 0,145 \quad z = 0,362$$

Diese Parameterwerte ergaben mit den beobachteten Intensitäten die beste Übereinstimmung und bestätigen die Annahme tetraedischer SO_4 -Gruppen.

Die beobachteten und berechneten Intensitäten sind für die Schichtlinie der Weissenbergdiagramme um $[0001]$; $[10\bar{1}0]$; $[1\bar{1}00]$ in der Tab. 10 und für das Pulverdiagramm in Tab. 8b wiedergegeben.

b) Beschreibung des γ - CaSO_4 : Dichte S. 220; \bullet Optik S. 215; Zelldimensionen S. 216; Raumgruppe u. Punktlagen S. 220 (Parameter s. o.).

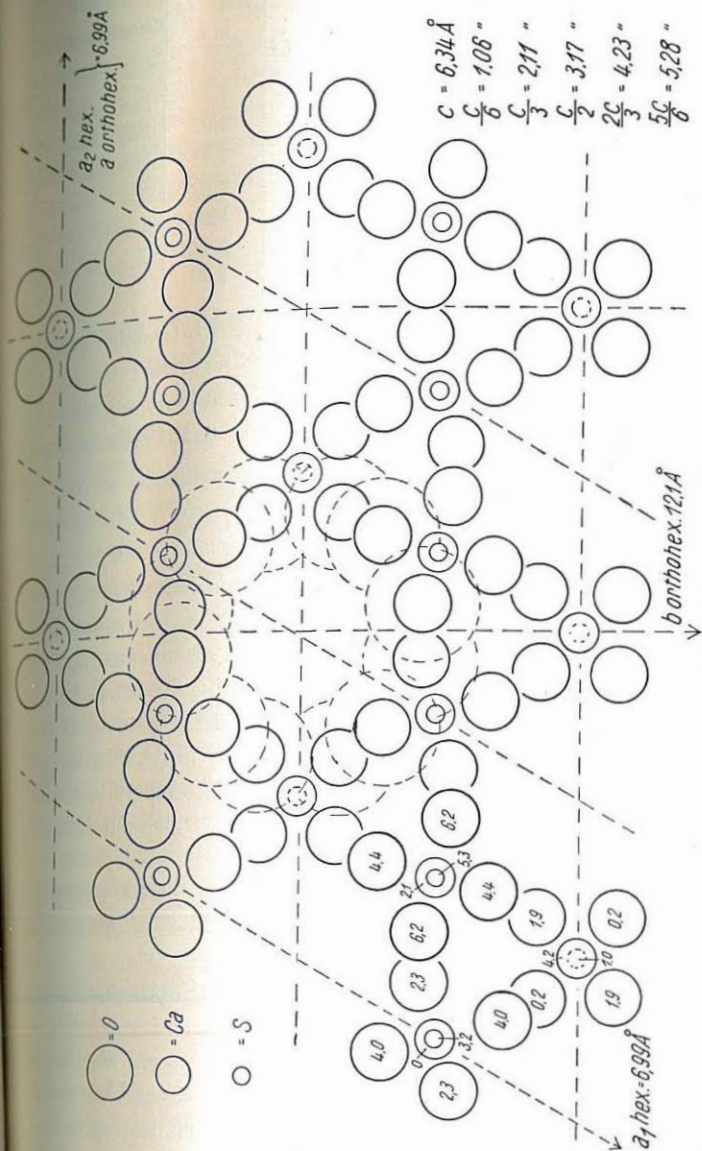


Fig. 10. γ - CaSO_4 -Struktur projiziert auf (001). Die Zahlen geben die Höhe der Atomlagen in Richtung c in Å an. Die gestrichelten großen Kreise veranschaulichen ungefähr die wirkliche Größe der O-Atome.

Nachbarschaften:

	Punkt-symm.	Anz. gleichwert. Nachb.	Art der Nachbarn	Abstand in Å	Konfiguration
Ca	222	4	O _{I, II, III, IV}	2,34	Bisphenoid Bisphenoid
			O _{I, II, III, IV}	2,61	
S	222	4	O _{I, II, III, IV}	1,52	Tetraeder
O _I	1	1	S	1,52	
		1	Ca	2,34	
		1	Ca	2,61	
		3	O _{II, III, IV}	2,46	

Bauprinzipien: Ca-Atome wechseln mit SO₄-Gruppen entlang der c-Achse ab. — Die SO₄-Gruppen bilden reguläre Tetraeder. — Die Struktur wird parallel den Ca—S—O₄-Ketten (c-Achse) von weiträumigen Kanälen (∅ 3 Å) durchsetzt, deren Mittellinien durch h = ● und k = ● gehen (Fig. 10).

E. „ α -CaSO₄“

Kalziumsulfat verschiedener Herkunft wurde im Korundtiegel bei 1450° C im Tammannofen geschmolzen, die Schmelze dann sofort in einer Kältemischung aus Kohlendioxidschnee und Spiritus (— 70° C) abgeschreckt. Beim Zerlegen des Schmelzkuchens fanden sich kleine tafelige Kristalle von ca. 0,2 mm Durchmesser. — Andere Schmelzen wurden langsam bis auf 1100° C abgekühlt, längere Zeit (ca. 1 Stunde) bei dieser Temperatur getempert und dann langsam weiter abgekühlt. Es entstanden die gleichen Kristalle wie oben.

Die mikroskopische Untersuchung ist auf Seite 200 mitgeteilt. Röntgendiagramme ergaben keinen Unterschied zu Aufnahmen von gewöhnlichem Anhydrit.

Offenbar ist die α -Modifikation nicht durch Abschrecken zu stabilisieren, d. h. ihr Nachweis auf diesem Wege nicht möglich. — Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop verbürgen aber bei hohen Temperaturen keinen sicheren Erfolg mehr. — Die einzige Möglichkeit, das hypothetische „ α -CaSO₄“ kristallographisch zu erfassen, scheint demnach die Untersuchung in einer Röntgenheizkamera zu sein, die Temperaturen bis zu 1300° C aushält. Eine solche Apparatur stand nicht zur Verfügung.

Sollte das „ α -CaSO₄“ existieren, so kann es sich nach dem oben Festgestellten nicht wesentlich von Anhydrit unterscheiden. — Unter Umständen ist der von GRAJMANN (39) und MASUDA (40) beobachtete thermische Effekt auf das Einsetzen der Anionenrotation im Anhydritgitter zurückzuführen. Eine derartige Phasenumwandlung zweiter Ordnung machte BREDIG (46) bei der Untersuchung von Kalium-Natriumsulfatmischkristallen für die tetraedrische Sulfatgruppe wahrscheinlich. Für andere Gruppen wurde dieser Effekt gleichfalls in den letzten Jahren nachgewiesen (z. B. BF₃, ClO₄, NH₄).

F. Röntgenographische Verfolgung der thermischen Zersetzung von Gips in der Heizkamera

Gips ϵ wurde bei normalem Luftdruck geröntgt. Ergebnis in der Unterschrift von Abb. 6.

Für die folgenden Aufnahmen mußte die Kamera zur Unterdrückung der Wärmeleitung evakuiert werden.

6. bei 500° C; 7. bei 600° C; 8. bei 800° C; 9. bei 1000° C. Die Diagramme 6 bis 9 ergaben nur leichte Änderung der Gitterkonstanten von Anhydrit mit steigender Temperatur. — Bei 1000° C war die Erhitzungsgrenze der benutzten Kamera erreicht.

Zur Kontrolle der Umwandlungsverhältnisse im Temperaturintervall 20—100° C wurde noch einmal in kleineren Schritten vorgegangen. Dabei ergab sich, daß Gips bis 40° C stabil war. Bei höheren Temperaturen trat in zunehmendem Maße das γ -CaSO₄-Diagramm neben den Gipslinien hervor. Halbhydrat konnte unter den geschilderten Bedingungen nicht auftreten, da die geringen Präparatmengen im großen Volumen der Heizkamera kein Dampfgleichgewicht herausbilden konnten. Die Dehydratation ging also gleich bis zum γ -CaSO₄. Ein Halbhydratdiagramm wurde nach Abkühlen von 100° C auf Zimmertemperatur erhalten.

Diese Verhältnisse kann man nun nicht ohne weiteres auf den technischen Gipsbrennprozeß übertragen. Hier geht die Reaktion nur teilweise bis zum γ -CaSO₄, das sich dann beim Lagern an der Luft wieder zu Halbhydrat rehydratisiert. In der großen, dichtgelagerten Gipsmasse entstehen nämlich örtlich ganz erhebliche Dampfdrucke, die die Erhaltung des mit seinem Dampf im Gleichgewicht stehenden Halbhydrates ermöglichen.

Als Ergebnis läßt sich folgendes feststellen: Bei dem thermischen Abbau von Gips treten nur die bereits bekannten Phasen Halhydrat, γ -CaSO₄ und Anhydrit auf. Die abweichenden Angaben von GAUBERT (21), BELJANKIN & LAPIN (47a) und BELJANKIN & FEODOTIEW (47b) sind darauf zurückzuführen, daß die genannten Forscher durch Überlagerungen der einzelnen Substanzen getäuscht wurden. Dies ist bei der Verfolgung der Umwandlung mit dem Mikroskop durchaus möglich, da die Umwandlungsprodukte sehr feinkristallin und optisch schwer zu erfassen sind.

G. Umwandlung von Einkristallen

a) Gips in Halhydrat, γ -CaSO₄ und Anhydrit.

Versuchsbeschreibungen sind für Halhydrat auf S. 203 und für γ -CaSO₄ auf S. 206 wiedergegeben. Bei der Umwandlung Gips → Anhydrit wurden kleine Gipskristalle 3 Tage bei 600° C im Elektrofen gebrannt.

1. Die makroskopisch-morphologische Untersuchung ergab, daß sich der Gips in allen Fällen unter Erhaltung der äußeren Form (Goniometer) umgewandelt hatte, und daß die Pseudomorphosen fast so fest wie die Ursprungskristalle waren. — Mit einem Binokularmikroskop war bei starker Vergrößerung im Auflicht gut zu sehen, daß die Fläche (010) durch kleine Krater und radiale Risse ganz zerteilt war. Die anderen Flächen waren mehr parallel (010) aufgeteilt. Am stärksten zerklüftet waren die Anhydritpseudomorphosen.

2. Im Mikroskop waren selbst sehr dünne Kristallschritte infolge der vielen Sprünge undurchsichtig geworden. Die Lichtbrechung war durchweg gleichmäßig und entsprach dem Mittelwert der jeweiligen Substanz. Bei gekrenzten Nicols zeigte sich, daß die Pseudomorphosen aus einem polykristallinen Haufwerk bestanden, dessen sehr kleine Individuen eine bevorzugte Auslöschung in Richtung der ehemaligen c-Achse von Gips und senkrecht dazu besaßen. — γ -CaSO₄-Pseudomorphosen, die an der Luft wieder zu Halhydrat rehydratisiert worden waren (Probe G vgl. Tab. 3), ließen diesen Orientierungseffekt am stärksten erkennen, weil sie durch Rekristallisation größere einheitliche Bereiche aufwiesen.

3. Röntgenuntersuchungen:

Drehaufnahmen um die ehemalige c- und b-Achse von Gips und die darauf senkrecht stehende Richtung ergaben wenig diffuse Pulverlinien von Halhydrat, γ -CaSO₄ oder Anhydrit mit ausgeprägtem Textureffekt in den c-Diagrammen.

Bei Halhydrat und γ -CaSO₄ lagen die Intensitätsmaxima der (h k i 0)-Interferenzen auf dem Äquator der Aufnahme, während die (h k i l)-Interferenzmaxima vom Äquator abgerückt waren. Auf den Diagrammen um die beiden anderen Richtungen war der Textureffekt wesentlich schwächer ausgebildet. Hier hatten die (h k i 0)-Reflexe am Äquator ein Intensitätsminimum. Die schönsten Aufnahmen ergab Probe G (Tab. 3). Der Textureffekt war hier am stärksten ausgeprägt, die Interferenzlinien am schärfsten (Abb. 7). Bei den Anhydritaufnahmen war die Textur etwas schwächer. Die Indizierung der Diagramme zeigte, daß sich in diesem Falle die a-Achsen der Anhydritkristalle bevorzugt in Richtung der Gips-c-Achse eingestellt hatten.

Die trockene Umwandlung von Gipskristallen in Halhydrat, γ -CaSO₄ bzw. Anhydrit wird also unter Volumabnahme von einem Umbau des Gitters begleitet, der den kristallinen Zusammenhang nicht vollständig zerstört. Die neugebildeten Halhydrat- und γ -CaSO₄-Kristallite liegen mit ihrer c-Achse, die Anhydritkristallite mit der a-Achse bevorzugt in Richtung der ehemaligen c-Achse von Gips.

b) Umwandlung von Halhydrat in γ -CaSO₄. Das Ergebnis ist schon unter D. auf S. 215 beschrieben. Hier muß noch etwas hinzugefügt werden.

Entgegen der Angabe FEITKNECHT's (33), daß die sukzessive Dehydratation sich in den Röntgenaufnahmen durch eine kontinuierliche Intensitätsänderung anzeigt, wurde nämlich gefunden, daß die Röntgenaufnahmen immer Superpositionen von Halhydrat- und γ -CaSO₄-Diagrammen sind. Da aber die Gitterkonstanten beider Substanzen sehr ähnlich sind, muß man Interferenzen mit großen Glanzwinkeln zur Auswertung heranziehen (ohne sich dabei durch die Dublettaufspaltung täuschen zu lassen!).

Zur Umwandlung von γ -CaSO₄ in Halhydrat wurden Pulver und Kristalle von dem ersten der Zimmerluft zugänglich gemacht und die Wasseraufnahme gravimetrisch kontrolliert. Nach 2 Stunden waren die Pulverproben ganz in Halhydrat umgewandelt,

während die Kristalle je nach Größe bis zu einem Tag brauchen. Mikroskopisch zeigte sich, daß ein großer Teil der feinsten Sprünge verheilt war. In Schnitten senkrecht zur c-Achse zeigte sich wieder die bekannte Halbhydratverdrillingung. Röntgenographisch ergab sich nach Vermessung der Interferenzen und Vergleich der Intensitäten völlige Übereinstimmung mit Halbhydrat.

c) Die Umwandlung von Halbhydrat- bzw. γ - CaSO_4 -Kristallen in Anhydrit. Das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung wurde schon auf S. 206 mitgeteilt.

Röntgenographisch ergaben Drehaufnahmen um die ehemalige c-Achse Diagramme mit fast einheitlichen Reflexen. Einem Drehdiagramm von Anhydrit um die a-Achse überlagerten sich ganz schwache Anhydritpulverlinien. Schwenkaufnahmen in die gleiche Richtung zeigten durch Verdrillingung erzeugte dreizählige Pseudosymmetrie. Aufnahmen um die ehemaligen $[10\bar{1}0]$ und $[1\bar{1}00]$ Richtungen ergaben stark ausgeschmierte Reflexe, die schon alle Übergänge zu Pulverlinien zeigten.

d) Umwandlung von Halbhydrat-, γ - CaSO_4 - und Anhydritkristallen in Gips. Da sich die genannten Kristallarten auch in wasserdampfreicher Luft, bei Vermeidung von Kondensation, nicht mit merklicher Geschwindigkeit in Gips umwandeln (Beobachtungsdauer 5—10 Monate), wurden einzelne Kristalle in Hohlschliffobjektträgern mit einem Wassertropfen versetzt und abgedeckt.

Bei Halbhydrat und γ - CaSO_4 wuchsen schon nach 15 Minuten feinste Gipsnadelchen, vor allem an Fehlstellen. Nach mehreren Stunden waren die Kristalle völlig von Gipsnadeln eingehüllt, und die Umwandlung schritt weiter ins Innere vor. Nach etwa 5 Tagen wurden die Kristalle mit Azeton getrocknet, vorsichtig zerdrückt und mit Kanadabalsam eingebettet. — Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß sich die Kristalle völlig umgewandelt hatten.

Bei den Anhydritproben sprießten nach etwa einer Woche an verschiedenen Stellen des Tropfens feine Gipsnadeln, die Kristalle selbst veränderten sich nicht sichtbar. Eine Versuchsreihe mit Dünnschliffen von Anhydrit (nach der Hydratation wurden die Schliffe mit Petroleum und Tonerde vorsichtig nachgeschliffen) zeigte auf allen drei Spaltrißscharen die Bildung einer Zwischenmasse von Gips, die die Anhydritstücke mehr oder weniger stark resorbiert hatte. Am stärksten fortgeschritten war die Umwandlung

der Anhydritkristalle immer in Richtung $[100]$. Dies ist einleuchtend, da diese Richtung die Schnittkante der beiden Hauptspaltbarkeiten ist.

Wie gezeigt, spielen die einen Anhydritkristall durchsetzenden Spaltflächen bei der Hydratation eine große Rolle. Das Wasser dringt auf ihnen vor, und die benetzten Oberflächen können sich umwandeln. Dabei bildet sich in den Spalten eine Intergranulare aus Gips, die durch die Volumzunahme bei der Umwandlung (Anhydrit \rightarrow Gips = 61,6% Volumzunahme) die Spalten nicht nur restlos erfüllt, sondern auch teilweise erweitert. Dieser günstige Effekt wird aber dadurch neutralisiert, daß die gebildete Gipsrinde ein weiteres Fortschreiten der Hydratation in die Tiefe des Kristalls verhindert. Nur langanhaltende Durchfeuchtung kann die restlose Umwandlung erreichen. An und für sich dürfte dieser Effekt nicht sehr ins Gewicht fallen, denn Anhydrit bekommt beim mechanischen Zerkleinern unzählige Spaltrisse. — Mikroskopische Beobachtung aber zeigt, daß nur die größten Spalten dem Wasser Zutritt gestatten. — Es lag nun nahe, auch die feinen Spaltrisse durch Zugabe von kapillaraktiven Flüssigkeiten dem Anmachwasser zugänglich zu machen. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt.

Ia. Anhydritpulver mit wenig reinem Wasser angemacht. Die Proben der Tab. 2 wurden noch durch weitere bekannte Anhydritvorkommen ergänzt. Das grobkristalline Material wurde feinst gepulvert und gesiebt, die Fraktion $> 0,1$ mm mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt und in eine Form gegeben.

Nach 4 Tagen wurden die Proben aus der Form genommen und mit einer Laubsäge in zwei Hälften zerteilt. Die eine Hälfte diente der Bestimmung der Härte und des Wassergehaltes, die andere wurde zur Herstellung von Dünnschliffen verwandt.

Ergebnis: Die Proben zeigten durchschnittlich eine Wasseraufnahme von 6%, während ihre Härte relativ zu einem Formling aus Löß (= 1) und Stuckgips (= 10) zwischen 3—5 schwankte. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß sich die Anhydritkörner zwar allseitig mit einer Gipsrinde umgeben hatten, jedoch in Größe und Gestalt unverändert waren.

Es wurde in der Serie Ib bis II Anhydritpulver mit wenig Wasser angemacht, dem: b Ameisensäure; c Essigsäure; d Propionsäure; e Methanol; f Äthanol; g Propanol; h Azeton; i Methyl-

äthylketon; k Diäthylketon; l Diäthyläther in jeweils 0,5% beigemischt wurde.

Ergebnis: Die Proben Id bis Il hatten durchschnittlich 9—10% Wasser aufgenommen, die Härte lag bei 4—5. Im Mikroskop zeigte sich deutlich stärkere Aufteilung und Korrosion der Anhydritkörner als im Falle Ia. Probe Ib und Ic zeigten die abnorme Wasseraufnahme von 12%, und auch die Härte lag mit 7% deutlich über der der anderen Proben. Dieser Effekt ist wohl auf die Azidität der Kapillaraktivatoren zurückzuführen, denn von der Flotation her ist bekannt, daß Anhydrit in einer Trübe mit niedrigem p_H schlecht „schwimmt“, d. h. sich gut von Wasser benetzen läßt.

In Serie II a wurde Anhydritpulver mit sehr viel reinem Wasser angemacht und 2 Monate vor dem Trocknen bewahrt.

Ergebnis: Wasseraufnahme von 17—19% (Gips hat 20,39% H_2O). Die Härte schwankte zwischen 9 und 12 (!), war also teilweise höher als die des Stuckgipsformliugs. Mikroskopisch waren keine Anhydritpartikel mehr erkennbar, wohl aber viele große, einheitlich auslöschende Pseudomorphosen von Gips nach Anhydrit. Kapillaraktiviertes Wasser führte zu dem gleichen Ergebnis.

H. Die Beziehungen der Kalziumsulfate zueinander

Bei den vorausgegangenen und vor allem auch bei den folgenden Überlegungen stellte sich immer wieder heraus, daß die konventionelle Aufstellung des Anhydrit sehr unglücklich ist. Vertauschung der a- und c-Achse miteinander hätte nicht nur den Erfolg, daß die neuen kristallographischen Achsen a, b, c den optischen Vektoren α , β , γ in sinnvoller Reihenfolge entsprechen, sondern die alte c-Achse, die im Gegensatz zu den c-Achsen der Mineralien der Barytgruppe morphologisch völlig untergeordnet ist, verliere ihre Sonderstellung zugunsten der alten a-Achse, der Richtung, in der die schon an anderer Stelle hervorgehobenen Ca-SO₄-Ketten verlaufen. (Da sich diese Kettenanordnung bei allen Kalziumsulfaten als wichtiges Bauelement zeigt, soll sie im folgenden kurz als „Kette“ bezeichnet werden.) — Diese „Ketten“ verliefen dann bei allen Kalziumsulfaten einheitlich nach der c-Achse. (Gips in der MILLER'schen Aufstellung; bei der Zelle nach STRUNZ muß noch die a- und c-Achse vertauscht werden.) — In den folgenden Überlegungen wird durchweg die neue Aufstellung des Anhydrit ver-

wendet werden. Um keine Verwirrung zu stiften, werden die Achsen aber den Index „neu“ bekommen, und es besteht demnach die Beziehung:

$$a_{\text{alt}} = c_{\text{neu}}$$

$$b_{\text{alt}} = b_{\text{neu}}$$

$$c_{\text{alt}} = a_{\text{neu}}$$

Die Umwandlung von Halbhydrat über γ -CaSO₄ in Anhydrit geht in guter Ordnung vonstatten, während beim Gips der Gitterzusammenhang stark zerstört wird. Nur der Aufbau in Richtung der c-Achse bleibt in größerem Ausmaße erhalten und weist den neu entstehenden Halbhydrat-, γ -CaSO₄-, Anhydrit-Kristalliten eine einheitliche Richtung. — Es zeigt sich hier deutlich, daß die „Ketten“ ein wichtiges Strukturelement sind. So erklärt sich auch, daß der Gips oft nach der c-Achse prismatisch oder sogar fasrig ausgebildet ist, also gar nicht den Erwartungen entspricht, die man an den schichtartigen Aufbau nach der b-Achse knüpft. — Auch die Optik weicht ja von der Regel bei Schichtgittern ab, die Doppelbrechung ist positiv.

Die weitere Betrachtung kann sich auf die strukturellen Beziehungen zwischen γ -CaSO₄ und Anhydrit beschränken, weil Halbhydrat nicht wesentlich von dem ersten abweicht. (Die leichte Umwandlung beider ineinander geht aus der Struktur klar hervor, denn der Durchmesser der „Kanäle“ entspricht mit $\sim 3 \text{ \AA}$ dem der Wassermoleküle, so daß eindringendes Wasser keine große Arbeit leisten muß (Fig. 4 u. 11)). — γ -CaSO₄ hat gegenüber Anhydrit eine lockerere gepackte Struktur (Packungsindex- γ -CaSO₄ = 3,93; P.-Ind.-Anhydrit = 4,73; max. Lichtbrechung bei γ -CaSO₄ = 1,546; bei Anhydrit = 1,613). — Beide Strukturen sind aber sehr ähnlich angelegt (Fig. 5 u. 11).

Tabelle 11.

Doppelbrechung Δ der optisch untersuchten Sulfate.

Substanz	Doppelbrechung Δ
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,012
K ₂ SO ₄	0,003
Rb ₂ SO ₄	0,001
Cs ₂ SO ₄	0,006
β -Ca SO ₄	0,044
γ -Ca SO ₄	0,045

Substanz	Doppelbrechung Δ
SrSO ₄	0,009
BaSO ₄	0,012
ZnSO ₄	0,012
CuSO ₄	0,015
PbSO ₄	0,017
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,016

Parallel der *c*-Achse von γ -CaSO₄ und der *c*_{neu}-Achse von Anhydrit verlaufen die „Ketten“. — In (100)_{neu} kann man bei Anhydrit eine CaSO₄-Schicht definieren, über die sich in (100)_{neu} eine gleiche um $\frac{1}{2}c_{neu}$ verschobene Schicht legt. Die Dimensionen dieser Ebenen sind: *c*_{neu} = 6,21; *b*_{neu} = 6,95 Å. — Beim γ -CaSO₄ liegt eine fast gleich gebaute Schicht mit nur wenig verdrehten Tetraedern in der orthohexagonalen Ebene (010) (Abmessungen: *c* = 6,34; *a* = 6,99 Å). Diese Schicht tritt durch die Symmetrie des Gitters in drei Richtungen auf. Es leuchtet ein, daß schon geringe Energiezufuhren genügen müßten, um das γ -CaSO₄-Gitter in drei um 120° gegeneinander verdrehte Anhydritgitter umzuwandeln.

Auch die Doppelbrechung beider Substanzen zeigt die nahe Verwandtschaft und legt den Unterschied zu den anderen Sulfaten dar. — Während alle bisher auf ihre Brechungsindizes untersuchten wasserfreien Sulfate eine Doppelbrechung von nicht mehr als 0,017 (Anglesit PbSO₄) besitzen (vgl. Tab. 11), fallen Anhydrit und γ -CaSO₄ mit 0,044 bzw. 0,045 ganz aus dem Rahmen. Diese Doppelbrechungswerte sind für Sulfate mit praktisch regulären Anionen-Gruppen überraschend hoch.

Eine Erklärung dieser eigenartigen Erscheinung kann vielleicht durch die folgenden Betrachtungen gegeben werden.

Aus der Struktur des Anhydrit erhält man ein dem tetragonalen Zirkon ZrSiO₄ (I₄¹mcl) isotype Struktur, wenn man die schon oben erwähnte CaSO₄-Schicht in ($\frac{1}{2}00$)_{neu} um $\frac{1}{2}b_{neu}$ verschiebt. Diese Verschiebung erlaubt nun, das Gitter in der *a*_{neu} und *b*_{neu}-Richtung dichter zu packen als vorher. Der Erfolg ist, daß das Kation enger von Sauerstoffatomen umgeben wird. — Das kleine, hochgeladene Zr⁴⁺ kann offenbar gegenüber dem im Vergleich zum S⁶⁺ schwächer polarisierenden Si⁴⁺ diese neue Anordnung erzwingen. Auch Y³⁺ gegenüber P⁵⁺ erreicht im Xenotim YPO₄ die dichtgepackte Anordnung. Ca²⁺ ist aber anscheinend zu groß, um die

gleiche Anordnung durchzusetzen. Immerhin ist aber seine kontrapolarisierende Kraft in der Lage, die dichtgepackten „Ketten“ zu schaffen, im Gegensatz zu den Sulfaten der Barytgruppe. (In den CaO₃- bzw. ZrO₃-Koordinationspolyedern ist der Abstand der zu den „Ketten“ gehörigen Sauerstoffatome vom Zentralatom je 2,4 Å. Die O-Atome, die von benachbarten „Ketten“ zum Polyeder beigesteuert werden, haben beim Anhydrit den Abstand Ca—O = 2,5 Å, beim Zirkon Zr—O = 2,0 Å).

Abschließend soll noch erörtert werden, welche thermodynamischen Beziehungen zwischen den Kalziumsulfaten existieren.

Der Übergang Gips \rightarrow Halbhydrat erfolgt, wie schon die Arbeiten von KÖBERICH (10) und WEISER, MILLIGAN & ECHHOLM (11) zeigten, als Phasenumwandlung erster Ordnung. Es ist nur nicht ohne weiteres möglich, den kritischen Punkt bei tiefen Temperaturen und kompaktem Material zu erfassen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit hier zu klein ist. POSNJAK (1) zeigte, daß Gips nur über Halbhydrat in γ -CaSO₄ und nur über Halbhydrat und γ -CaSO₄ in Anhydrit übergehen kann. Für die Umwandlung Halbhydrat \leftrightarrow γ -CaSO₄ konnte von WEISER, MILLIGAN & ECKHOLM (11) nachgewiesen werden, daß es ebenfalls eine Phasenumwandlung erster Ordnung ist. Man kann sich das so vorstellen, daß das im Halbhydrat gewissermaßen kondensiert vorliegende Wasser in den Dampfzustand übergeht und umgekehrt, in reversibler Reaktion. — NEWMAN & WELLS (25) erkannten, daß auch die monotrope Umwandlung: γ -CaSO₄ \rightarrow Anhydrit einen kritischen Punkt besitzt, der nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zwischen 100 und 150° liegt. — Offenbar wird die Reaktion auf Grund von Keimbildungsvorgängen im Intervall von 100—200° C erheblich verzögert. JAGODZINSKI (48) bewies nämlich, in Fortführung der Theorie von BECKER (49a u. b) über die Ausscheidungsvorgänge bei Metallen, daß bei Abhängigkeit der von dem sich anscheidenden Keim gegen das Wirtgitter zu leistenden Verzerrungsarbeit von dem Keimvolumen, bei konstanter Temperatur mehrere kritische Keimgrößen möglich sein können. — Wachstum und Auflösung eines kleinen Keimes kann so zu einem Gleichgewicht kommen, während die Entstehung eines zum Wachstum befähigten großen Keimes kinetisch unwahrscheinlich ist. Lediglich bei niedriger Temperatur gibt es nur eine kritische Keimgröße, hier verhindert aber die stark herabgeminderte Diffusion das Keimwachstum. —

Diese Verhältnisse wirken sich im vorliegenden Falle einmal zum Segen des Praktikers aus. Trotz der hohen Brenntemperaturen (200° C), die für die rasche und vollständige Durchführung des Gipsbrennens unumgänglich sind, wird nur ein verschwindend kleiner Anteil des abbinde trägen Anhydrit erhalten.

I. Zusammenfassung

In einer Literaturbesprechung werden die bisherigen Ergebnisse der kristallographischen und thermodynamischen Untersuchungen an Gips, Halbhydrat, γ -CaSO₄ und Anhydrit wiedergegeben.

Nach eingehender chemischer und kristallographischer Untersuchung der Ausgangsmaterialien, die die für die Anforderungen der Arbeit genügende Reinheit ergeben, werden die in der Literatur aufgezeigten Wege zur Herstellung von Halbhydrat und γ -CaSO₄ besprochen. — Dabei zeigt sich, daß Halbhydrat durch Umwandlung von Gips in Säuren oder Salzlösungen nur bei Temperaturen oberhalb 45° C hergestellt werden kann. Alle Halbhydratkristalle sind im Exsikkator und auch an Luft mit normalem Feuchtigkeitsgehalt unverändert haltbar. — γ -CaSO₄ kann nur durch vorsichtiges Entwässern von Gips oder Halbhydrat hergestellt werden. Schon oberhalb 100° C muß man mit dem Auftreten von Anhydrit neben γ -CaSO₄ rechnen. Allerdings setzt die Anhydritbildung mit merklicher Geschwindigkeit erst ab 150° C ein. — γ -CaSO₄-Kristalle sind bei Aufbewahrung unter Luftabschluß (in Glasröhrchen eingeschmolzen) lange Zeit unverändert haltbar.

Morphologische Untersuchungen am Halbhydrat ergeben, daß es makroskopisch der Kristallklasse $\bar{3}_m = D_{3d}$ angehört, also rhomboedrisch ist. — Die optische Untersuchung zeigt, daß die Kristalle bei Zimmertemperatur in 3 rhombische Individuen zerfallen sind, die jeweils um 120° um die c-Achse gegeneinander verdreht sind. Sie löschen unidulös aus und haben einen Achsenwinkel von 10—15°. — Infolge der Verdrillingung kann man für Halbhydrat nur n_γ zu 1,584 bestimmen, während sich für die beiden anderen Hauptbrechungsindizes ein Mittelwert ergibt, da einzelne homogene Teile nicht isoliert werden können.

Die Verdrillingung läßt sich auch röntgenographisch nachweisen. Durch sie wird in den Röntgenogrammen rhomboedrische Pseudosymmetrie erzeugt. — So lassen sich auch Unstimmigkeiten

in der von GALLITELLI vorgeschlagenen Halbhydratstruktur, die eine Summation über 3 miteinander verzwilligte rhombische Halbhydratgitter darstellt, erklären. Auch wird neben der für eine Indizierung notwendigen Verdoppelung der GALLITELLI'schen a-Achse das Auftreten von eindimensionaler Fehlordnung in Richtung senkrecht zur Zwillingsene klar. Die experimentellen Ergebnisse führen zu der Annahme, daß das Halbhydratgitter bei seiner Entstehung rhomboedrisch ist und beim Übergang zu niedrigen Temperaturen durch die zunehmende Stärke der Wasserbindung eine rhombische Deformation erfährt. Diese Hypothese wird durch die mikroskopisch beobachtete Rückbildung der Verdrillingung bei erhöhter Temperatur (70° C) gestützt. Auch daß die oberhalb 45° C gebildeten Halbhydratkristalle rhomboedrisch sind, sowie die experimentell festgestellten enormen Verspannungen des Halbhydratgitters bei Zimmertemperatur sprechen für diese Erklärung. Diese Gitterspannungen sind n. U. für die Hydratationsfreudigkeit des Halbhydrats verantwortlich.

Für das γ -CaSO₄ lassen sich keine Angaben über die Makrosymmetrie machen, da es nur als Pseudomorphose nach Gips bzw. Halbhydrat erhalten werden kann. — Die Umwandlung von Halbhydrat in γ -CaSO₄ erfolgt aber streng orientiert, so daß eingehende optische und röntgenometrische Untersuchungen möglich sind. — Optisch ist γ -CaSO₄ einachsigt positiv mit $\omega = 1,501$; $\varepsilon = 1,546$. — Die Röntgenuntersuchung ergibt eine hexagonale Struktur, die in der Raumgruppe C 6₂ beschrieben werden kann.

Der Versuch, das „ α -CaSO₄“, die hypothetische Hochtemperaturform des Anhydrit, durch Abschrecken von CaSO₄-Schmelzen in einer CO₂-Spirituskältemischung zu stabilisieren, mißlingt. Anscheinend ist diese Form, wenn sie überhaupt existiert, vom Anhydrit nicht sehr verschieden.

Die Verfolgung des thermischen Abbaus von Gips in einer Röntgenheizkamera zeigt, daß neben den bereits bekannten Formen: Gips, Halbhydrat, γ -CaSO₄ und Anhydrit unterhalb 1000° C keine weiteren Phasen auftreten.

Die Untersuchung der Umwandlung der einzelnen Kalziumsulfate ineinander, die mikroskopisch und röntgenographisch verfolgt wird, ergibt, daß den in allen Gittern vorhandenen „CaSO₄-ketten“ große Bedeutung als Bauelement zukommt, obwohl man

bei den Kalziumsulfaten (vor allem beim Gips) eigentlich nicht von Kettengittern sprechen kann. — Es ist in allen Fällen ein ausgeprägter Orientierungseffekt bei der trockenen Umwandlung zu beobachten, der zeigt, daß selbst bei weitgehender Zerstörung des Gitterzusammenhanges die „Ketten“ erhalten bleiben und dem Wachstum der neu entstehenden Kristallite eine einheitliche Richtung weisen. — Die feuchte Umwandlung von Anhydrit in Gips kann durch Zugabe von kapillaraktivierenden Flüssigkeiten zum Anmachewasser gefördert werden.

Im Anschluß an die experimentell erzielten Ergebnisse wird dann die Beziehung der einzelnen Kalziumsulfate zueinander untersucht. — In diesem Zusammenhang wird eine neue kristallographische Aufstellung für Anhydrit vorgeschlagen, die durch Vertauschung der a- und c-Achse miteinander den strukturellen Gegebenheiten besser entspricht.

Die Diskussion der Strukturen von Gips einerseits und Halhydrat, γ -CaSO₄ und Anhydrit andererseits läßt die Verwandtschaft der Kalziumsulfate deutlich werden. — Auch zeichnet sich der strukturelle Gegensatz von Anhydrit zu den Substanzen vom Baryttyp deutlich ab, während mit dem Zirkontyp starke Analogien bestehen.

Abschließend wird festgestellt, daß alle bekannten Kalziumsulfate definierte Stabilitäts- bzw. Metastabilitäts-Gebiete besitzen. Nur wird die Abgrenzung durch die geringen Diffusionsgeschwindigkeiten und die Verzögerungen beim Keimbildungsprozeß sehr erschwert.

Meinen verehrten Lehrern, Professor Dr. F. LAVES, Professor Dr. H. O'DANIEL und Privatdozent Dr. H. JAGODZINSKI, danke ich herzlich für die Anregung und tatkräftige Förderung der vorliegenden Arbeit. Gleichfalls zu Dank bin ich Dr. E. HELLNER verpflichtet.

Von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft standen Platingeräte, Photometer und Heizmikroskop zur Verfügung, die für die Durchführung der Arbeit unentbehrlich waren.

K. Literaturverzeichnis

- (49a) BECKER, R.: Z. Metallkunde, **29** (1937), 145.
 (49b) — Proc. Phys. Soc., **51** (1940), 1.
 (47b) BELJANKIN, D. S. & FEODOTIEW: Trav. inst. pétr. ac. sci. URSS., **6** (1939), 453.
 (47a) BELJANKIN, D. S. & LAPIN, V. V.: C. R. Doklady ac. sci. URSS., **51** (1946), 535.
 (29) BOWER, J. H.: Bur. stand. J. res., **12** (1934), 241.
 (43) BRAEKEN, H. & HARANG, L.: Z. Krist., **75** (1930), 538.
 (46) BREDIG, H. A.: Journ. Phys. Chem., **47** (1943), 587.
 (22) BÜSSEM, W. & GALLITELLI, P.: Z. Krist., **94** (1937), 376.
 (6) CABANNES, J. & AYNARD, R.: J. Phys. Radium, **8₃** (1942), 137.
 (16a) CASPARI, W. A.: Nature, **33** (1934), 648.
 (16b) — Proc. Roy. Soc. A., **155** (1936), 41.
 (17) LE CHATELIER, H.: Recherches expérimentelles sur la constitution des mortiers hydrauliques 1887.
 (27) CLOETZ: Bull. soc. chim. (1903), 172.
 (36) DICKSON & BINKS: Philos. Mag., **20** (1926), 992.
 (33) FEITKNECHT, W.: Helv. Chim. Acta, **14** (1931), 85.
 (15) FILL, K.: Diss. Univ. Berlin (1931).
 (41) FINBAK, CHR. & HASSEL, V.: Z. Phys. Chem. (B), **32** (1936), 433.
 (20) GALLITELLI, P.: Per. di Min., **4** (1933), 1.
 (21) GAUBERT, P.: Compt. Rend., **197** (1933), 72.
 (21) — Bull. soc. fr. min., **57** (1934), 252.
 (14) GAUDEFROY, C.: Compt. Rend., **158** (1914), 2006.
 (14) — Compt. Rend., **159** (1914), 263.
 (39) GRAHMANN, W.: Z. anorg. Chem., **81** (1913), 257.
 (18) GRENGG, R.: Z. anorg. Chem., **90** (1915), 327.
 (18) — Z. Krist., **55** (1915), 1.
 (28) HAMMOND, W. A. & WITHROW, J. R.: Ind. eng. chem., **25** (1933), 653.
 (42) HERRMANN, K. & ILGE, W.: Z. Krist., **75** (1930), 31.
 (24) VAN'T HOFF & MITARBEITER: Z. Phys. Chem., **45** (1903), 285.
 (24) — Z. Elektrochem., **8** (1902), 573.
 (46) JAGODZINSKI, H. & LAVES, F.: Schweizer Min.-petr. Mitt., **28** (1948), Nr. 1.
 (46) JAGODZINSKI, H.: Acta Cryst., **2** (1949), 201.
 (48) — Fort. d. Min., **28_{II}** (1949), 95.
 (5) JOHNSTON, J. F. W.: Phil. Mag., **13₂** (1838), 325.
 (50) DE JONG, W. F. & BOUMAN, J.: Z. Krist., **100** (1939), 275.
 (31) JUNG, H.: Z. anorg. Chem., **142** (1925), 73.
 (10) KÖBERICH, F.: Diss. Univ. Berlin (1934).
 (43) LACROIX, A.: Compt. Rend., **126** (1898), 360.
 (7) LAVOISIER, A. L.: Mem. sav. étrang., **5** (1768), 341.
 (30) LINK, G. & JUNG, H.: Z. anorg. Chem., **137** (1924), 413.
 (40) MASUDA, M.: Proc. Imp. Acad. Tokyo, **8** (1932), 436.
 (9) MILLON, E.: Ann. chim. phys., **19₃** (1847), 221.

- (25) NEWMAN, E. & WELLS, L. S.: J. res. natl. bur. of stand., 20 (1938), 227.
 (2) ONORATO, E.: Z. Krist., 71 (1929), 277.
 (19) — Per. di Min., 3 (1932), 135.
 (3) PALACIOS, J. & CABRERA, J.: An. Esp. Fis. y Quim., 27 (1929), 522.
 (4) PALACIOS, J. & GALLONI, E. F.: An. Esp. Fis. y Quim., 32 (1934), 73.
 (1) POSNJAK, E.: Am. Journ. Sci., 35A (1939), Ser. 5, 247.
 (37) PARTRIDGE, E. P. & WHITE, A. H.: J. am. chem. soc., 51₁ (1929), 300.
 (32) RAMSDELL, L. S. & PARTRIDGE, E. P.: Am. Mineral., 14 (1916), 52.
 (34) Rinne, F. & Hentschel, H. & Schiebold, E.: Z. Krist., 61 (1924), 164.
 (26) Schäfer, K.: Z. Krist., 99 (1938), 142.
 (23) Schott, F.: Dingers polytechn. Journal, 202 (1871), 355.
 (51) Sommerfeld, H.: N. J. B. Min. etc. (1907)_I, 139.
 (35) Wasastjerna, J. A.: Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys.-Math., 2 (1925), 20.
 (11) Weiser, H. B. & Milligan, W. O. & Eckholm, W. C.: J. am. chem. soc., 58 (1936), 261.
 (12) Weiser, H. B. & Milligan, W. O.: J. am. chem. soc., 59₂ (1937), 1450.
 (38) Weiser, H. B. & Moreland, F. B.: J. Phys. Chem., 36 (1932), 1.
 (5) Wooster, W. A.: Z. Krist., 94_A (1936), 375.
 (44) Zintl, E.: Z. Phys. Chem. A, 154 (1931), 92.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 15. September 1951.

*Seinem hochverehrten Lehrer
 Prof. Dr. K. H. Scheumann
 zum 70. Geburtstag
 in Dankbarkeit gewidmet*

Über Paragneise granulitischer Prägung im Raume Kandel-Gröttental des Schwarzwaldes nordöstlich Freiburg/Br.

Von

Rolf Eigenfeld, Würzburg

Mit 32 Abbildungen auf Taf. XII—XX und im Text,
 angefertigt vom Verfasser

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	242
2. Verbreitung von Paragneisen granulitischer Prägung	242
Nachweis von Geröllgneis	244
Teilzusammenfassung	255
3. Die Herleitung des Ausgangsmaterials granulitischer Paragneise	256
Kleinkörniger granatführender Paragneis aus ehemaliger Arkose	257
4. Die Weiterbildung zu Metablastiten	259
5. Der fazielle Entwicklungsgang zu granulitischen Gesteinen	264
Gebänderter Granulit vom Typus Scherrersköpfe	265
„Weißein“-Lagen	269
6. Die Weiterbildung zur Hornfelsfazies	273
7. Mechanische Verformung und Tektonik	275
Grobflaserige Granat-Sillimanitgneise	275
Augengranulite	276
8. Zusammenfassung	278
9. Literaturverzeichnis	279