

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Isomorphe Beziehungen und Doppelsalzbildung zwischen Gips und Brushit.

Von **F. Halla** in Wien.

Daß zwischen den Radikationen  $PO_3F''$  und  $SO_4''$  isomorphe Vertretbarkeit besteht, ist zuerst von W. Lange<sup>1)</sup> dargetan worden. Auch Seifert<sup>2)</sup> ist auf die isomorphen Beziehungen zwischen Fluoroxysäuren und Schwefelsäure eingegangen<sup>3)</sup>. Wendet man auf das erstere Radikalion die bekannte isomorphe Substitution des  $F$  durch  $OH$  an, so würde dies Isomorphie zwischen  $PO_3OH'' \equiv HPO_4''$  und  $SO_4''$  bedeuten. Eine solche läßt sich für das Salzpaar  $CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$  (Brushit) und  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  (Gips) auch tatsächlich aus der frappierenden Übereinstimmung von Pulveraufnahmen beider Stoffe schließen, eine Übereinstimmung, die sich sowohl auf Lage der Interferenzen als auch auf die Intensitätsfolge erstreckt.

In der nachstehenden Tabelle sind die Auswertungsergebnisse sowohl von Pulveraufnahmen beider Substanzen, als auch ihres künstlichen Gemisches im molaren Verhältnis 1 : 1, als auch von einem natürlichen Gemisch derselben Zusammensetzung enthalten. Die Aufnahmen erfolgten in einer Kamera auf planem Film (Abstand vom Präparat 50 mm) mit Schlitzblende.

Die Gipsprobe war einem größeren, wasserklaren Kristall entnommen; der Brushit und das natürliche Gemenge 1:1« stammte aus der Cioclovina-Höhle in Siebenbürgen, über deren geologische und petrographische Durchforschung von J. Schadler a. a. O. berichtet werden wird<sup>4)</sup>. Das natürliche Gemenge, dessen Analyse in Tabelle II wiedergegeben ist und das sich (s. w. u.) als neues Doppelsalz erwiesen hat, wird im folgenden, dem Vorschlage Schadlers<sup>5)</sup> entsprechend, als Ardealit bezeichnet.

Aus der Tabelle I ist vor allem zu entnehmen, daß — dies gilt andern Diagrammen zufolge auch für höhere Glanzwinkel — die Linien für Gips und Brushit innerhalb geringer, die Vermessungsfehlergrenze 0,1 mm kaum übersteigender Abweichungen miteinander identisch sind; Linien, die beiden Diagrammen nicht gemeinsam sind, treten nur mit geringer Intensität auf, sind aber durch dieselbe quadratische Form erfaßbar. Dies ist aus Tabelle III ersichtlich, in welcher die Indizierung der Linien für Gips und Brushit nach

1) Willy Lange, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 793. 1929; vgl. auch Sir P. C. Ray, Nature, **126**, 310. 1930 und W. Lange, ebenda S. 916.

2) H. Seifert, Fortschr. Mineral. **14**, I, 73. 1930.

3) Für den Hinweis auf obige Arbeiten bin ich Herrn Prof. F. Machatschki-Tübingen zu besonderem Dank verpflichtet.

4) „Chemie der Erde“.

5) J. Schadler, Cbl. Mineral. (im Druck).

Tabelle I.

Vergleich der unkorrigierten Linienabstände 2d in unter gleichen Bedingungen durchgeführten Aufnahmen der verschiedenen Proben.

Präparat	Gips	Brushit	natürliches Gemenge 1:1(Ardealit)	natürliches Gemenge 1:1(Ardealit)	künstliches Gemenge
Nr. der Aufnahme	DS 345 2d Int.	DS 348 2d Int.	DS 344 2d Int.	DS 349,346 2d Int.	DS 354 2d Int.
1	18,8 s β				18,8 s β
2	20,8 st	20,8 sst	20,3 sst	20,2 sst	20,8 sst
3			31,9 ss		
4	34,3 s β	34,5 s β			34,8 s β
5			35,9 m	35,9 s	
6			37,6 ss		
7	38,5 sst	38,3 sst	38,3 st	38,1 sst	38,7 st
8				40,0 s	
9			42,3 sst	42,2 st	
10	44,4 m	44,0 s	45,0 ss		43,5 s
11	50,0 m	50,0 s	50,9 st	50,8 st	50,1 s
12	54,4 m		54,7 ss	54,7 m	
13	56,8 sst	56,8 sst	56,3 s		56,8 sst
14			57,6 ss	57,6 ss	
15	58,8 sst		58,7 ss		
16		60,2 m			60,0 s
17	61,6 st	61,7 st	62,1 st		61,3 s
19	64,0 s		64,1 s		
20			65,9 ss		
21	67,2 st				
22		69,2 st	69,3 ss		69,5 s
23			72,3 s		
24			73,3 s		
25		76,6 m	76,1 s		

Tabelle II.

Zusammensetzung des Ardealits in Prozenten nach J. Schadler (l. c.).

CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Unlös. in HCl	Bruttoformel
31,61	21,85	21,25	25,19	0,39	1,834:0,500:0,863:3,980

den von Onorato<sup>1)</sup> angegebenen Abmessungen der Elementarzelle des Gipses durchgeführt ist. Die sin<sup>2</sup> θ für die Ardealit-Diagramme sind, bei gleicher Indizierung korrespondierender Linien, nach einer etwas geänderten

1) E. Onorato, Z. Krist. 71, 277. 1929.

Tabelle III.

Indizierung der Diagramme von Gips-Brushit und Ardealit.

Nr. der Linie	Gips-Brushit			Ardealit			Index
	θ	sin <sup>2</sup> θ · 10 <sup>3</sup> gef.	sin <sup>2</sup> θ · 10 <sup>3</sup> ber.	θ	sin <sup>2</sup> θ · 10 <sup>3</sup> gef.	sin <sup>2</sup> θ · 10 <sup>3</sup> ber.	
2	5° 48'	10,22	10,32	5° 39'	9,7	11,05	(020)
3				8 46	23,32	22,11	(200)
4	9 25	26,71	24,27				(210)
				9 48	28,97	26,98	(121)
							oder β von 8
6				10 14	31,59	31,54	(121)
7	10 26	32,80	32,57	10 23	31,79	33,30	(121)
8				10 50	35,34	36,08	(201)
9				11 23	38,97	39,00	(201)
10	11 51	42,15	41,28	12 3	43,80	44,20	(040)
11	13 11	52,03	52,40	13 25	53,82	52,51	(310) <sup>1)</sup>
12	14 13	68,40	68,10	14 17	60,87	60,80	(320) <sup>1)</sup>
13	14 44	64,66	63,70	14 37	(63,70)	(63,70)	(002)
14				14 54	66,10	66,31	(240) (042)
15	15 10	68,40	68,10	15 9	68,33	68,10	(301)
16	15 28	71,10	70,68				(311)
17	15 47	73,98	74,04	15 52	(74,75)	(74,75)	(022)
19	16 15	78,34	78,42	16 16	78,45	78,71	(321)
20				16 38	(81,97)	(81,97)	(202)
21	16 54	84,50	85,19				(151)
22				17 18	(88,44)	(88,44)	(400)
23				17 53	94,31	92,81	(331)
24				18 4	96,16	93,75	(222)
25				18 35	101,58	99,4	(060)
	18 40	102,46	105,0				(042)

Tabelle IV.

Kantenlänge in Å	a	b	c
Gips	10,47	15,15	6,28
Ardealit	10,47	14,64	6,28

Quadratische Form für Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung:

Gips	0,005536 h <sup>2</sup> + 0,002580 k <sup>2</sup> + 0,01593 l <sup>2</sup> + 0,0007833 hl
Ardealit	0,005528 h <sup>2</sup> + 0,002763 k <sup>2</sup> + 0,01593 l <sup>2</sup> + (0,0007833) hl

quadratischen Form berechnet (vgl. Tabelle IV). Das 4. Glied, das nur Änderungen zweiter Ordnung erleidet, wurde unverändert gelassen, da auf eine genauere Ermittlung des Achsenwinkels nicht eingegangen werden konnte.

Die Isomorphie zwischen Gips und Brushit ist überraschend, da die kristallographischen Parameter beider Substanzen keine sehr weitgehende Übereinstimmung zeigen:

1) In der Raumgruppe des Gips verbotene Linien.

Brushit: 0,6221 : 1 : 0,3415,  $\beta = 95^\circ 15'$  (Dana)<sup>1)</sup>,  
 Gips: 0,6895 : 1 : 0,4132,  $\beta = 98^\circ 58'$  (Beckenkamp).

Doch scheinen die Parameter des Brushits nicht sehr sicher zu sein, da an anderer Stelle für den Achsenwinkel  $115^\circ 15'$  angegeben wird<sup>2)</sup>. Übereinstimmend mit unserem Befunde hat jedoch bereits Prior<sup>3)</sup> auf die weitgehende Verwandtschaft zwischen Brushit und Gyps hingewiesen.

Aus der Tatsache, daß der Ardealit eine konstante Zusammensetzung aufweist, war zu vermuten, daß hier ein Doppelsalz stöchiometrischer Zusammensetzung  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Die Aufnahmen von Ardealit in Tabelle I zeigen eine Reihe charakteristischer Linien, vor allem Nr. 9, die den Ardealit, trotz deutlicher Verwandtschaft mit seinen isomorphen Endgliedern Gips und Brushit, als chemisches Individuum charakterisieren. (Die Unterschiede zwischen den Ardealit-Diagrammen beruhen nur darauf, daß DS 344, wie auch aus den Intensitätsstufen zu erkennen, besser durchexponiert und daher linienreicher ist.) Genanntes Doppelsalz bildet also ein vollkommenes Analogon zum Dolomit, nur daß die Rolle von Anion und Kation vertauscht ist. Um sicher zu gehen, wurde auch noch ein künstliches Gemenge der molaren Zusammensetzung 1 : 1 untersucht, dessen Diagramm aber nach Tabelle I deutlich als Superposition der Diagramme der Komponenten zu erkennen ist und wie diese von dem des Ardealits deutlich abweicht. Linienverschiebungen gegenüber den reinen Komponenten treten nur bei Superposition benachbarter schwacher Linien zu einer Resultierenden auf.

Wäre die isomorphe Vertretbarkeit zwischen  $\text{HPO}_4''$  und  $\text{SO}_4''$  lediglich durch die Radikationen an sich bestimmt, so wäre z. B. Isomorphie zwischen  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zu erwarten. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, auch wenn man beide Formen des  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und mögliche einfache Achsentransformationen in Betracht zieht, um auf Gleichheit der kristallographischen Parameter zu kommen. Demnach dürfte die Vertretbarkeit nur für die hydratisierten Anion-Radikale  $\text{HPO}_4'' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{SO}_4'' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gelten. Solche sind bereits von Werner (bei den  $\text{CuSO}_4$ -Hydraten)<sup>4)</sup> angenommen worden. Ihre Existenz ist geeignet, Licht auf die bisher umstrittene Tatsache zu werfen, daß dem  $\text{SO}_4''$  in manchen Fällen plane, in andern wieder tetraedrische Konfiguration zugeschrieben wird. Es ist beabsichtigt, dieses Problem röntgenographisch zu verfolgen.

Die Existenz des Doppelsalzes Ardealit macht gewisse Erscheinungen beim Aufschluß des Rophosphats mit Schwefelsäure<sup>5)</sup> verständlich<sup>6)</sup>.

Wien, 4. Juli 1931.

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Eingegangen den 12. Juli 1931.

1) C. Hintzes Handb. d. Mineral. I, 34. Lief., S. 775.

2) V. M. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen I, S. 346.

3) G. T. Prior, Mineral. Mag. 13, 217, 1903; Z. Krist. 41, 409. 1906.

4) A. Werner, „Neuere Anschauungen“ 2. Aufl. S. 179, 209. 1920.

5) W. Stollenwerk, Z. angew. Ch. 40, 630. 1927.

6) F. Halla, Z. angew. Ch. (im Druck).