

Tabelle 1. Gitterabstände

Kristall-system	Anzahl der Nachbarn	Abstand zwischen	CaCO ₃ ($a = 6,413 \text{ \AA}$, $\alpha = 101^\circ 55'$)	CaMg(CO ₃) ₂ ($a = 6,18 \text{ \AA}$, $\alpha = 102^\circ 50'$)	MgCO ₃ ($a = 5,84 \text{ \AA}$, $\alpha = 103^\circ 20'$)	
Rhomboe-drisc	{	6	Me-Me	4,04	3,85	3,62
		6	Me-Me	4,98	4,82	—
		6	Me-O	2,37	2,27	2,14
		6	Me-C	3,21	3,09	2,92
		2	Me-C	4,26	3,98	3,71
		3	C-O	1,24	1,21	(1,15)
Kristall-system	Anzahl der Nachbarn	Abstand zwischen	CaO ($a = 4,802 \text{ \AA}$)	MgO ($a = 4,205 \text{ \AA}$)		
Kubisc	{	12	Me-Me	3,39	2,97	
		6	Me-Me	4,80	4,20	
		6	Me-O	2,40	2,10	
		8	Me-O	4,16	3,64	

ferenzsysteme zu erhalten, andererseits um zu starke Absorption zu vermeiden, wurde Cu $K\alpha$ Strahlung gewählt. Die Belichtungszeiten betragen bei 30 kV. und 20 mA. im allgemeinen 8 Stunden, um die während der Reaktion erfolgten strukturellen Veränderungen möglichst vollständig zu erfassen.

3. Strukturbeziehungen

Die Struktur des Dolomits ist rhomboedrisch und gehört der Raumgruppe $C_{3i}^2-R\bar{3}$ an (Wyckoff, 1924). Das dem Spaltkörper entsprechende Einheitsrhomboeder ist in Fig. 1 dargestellt. Die Ecken und Flächenmitten dieses Rhomboeders sind mit Metallionen besetzt, während die CO₃-Gruppen in den Kantennitten und im Zentrum der Zelle angeordnet sind. Bezeichnend ist ferner, dass in den zur Trigyre senkrechten Ebenen abwechselnd Ca- und Mg-Ionen liegen, wie dies durch Einzeichnen weiterer Metallionen in Fig. 1 verdeutlicht ist.

Zwischen Dolomit und den Karbonaten des Calciums und Magnesiums bestehen enge strukturelle Beziehungen. Diese Gitter sind isotyp. Ihre Gitterparameter zeigen gegenüber dem die Mittelstellung einnehmenden Dolomit nur geringe Abweichungen, die bei Calcit 4% und bei Magnesit 6% nicht überschreiten (Tabelle 1). Da hier nur eine Metallionenart vorhanden ist, erhöht sich die Symmetrie zu $D_{3d}^5-R\bar{3}c$. Die rhombische Modifikation des CaCO₃, Aragonit, ist bei den in dieser Untersuchung angewandten Temperaturen nicht stabil und wurde auch nicht beobachtet.

Die sonst noch in Betracht kommenden Verbindungen MgO und CaO kristallisieren im Steinsalztyp. Zwischen ihnen und den oben besprochenen Karbonaten besteht ein gewisser Zusammenhang, da diese rhomboedrischen Strukturen auch als deformierte Steinsalzgitter beschrieben werden können. Die erheblich voneinander abweichenden Gitterabstände (Tabelle 1) schliessen jedoch einen einfachen Übergang des Karbonatgitters in das Oxydgitter aus.

4. Röntgenographische Befunde

Bei der Erörterung der im Verlaufe der thermischen Zersetzung erhaltenen Röntgendiagramme werden die Interferenzsysteme des allmählich verschwindenden Dolomits, sowie die des gebildeten MgO und CaCO₃ gesondert betrachtet. Die wesentlichen Befunde sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Von einer Wiedergabe der Messwerte und Indizierung der einzelnen Diagramme wird abgesehen, da es sich um bekannte Strukturen handelt.

(a) Dolomit

Die jeweils vor Beginn der Zersetzung von den Dolomitekristallen angefertigten Vergleichsaufnahmen zeigen einwandfreie Einkristalldiagramme (Fig. 2(a)). Diese bleiben auch im Verlaufe der Zersetzung mit allmählich abnehmender Intensität erhalten, bis schliesslich keine Dolomitinterferenzen mehr auftreten. Solange noch Reflexe bei höheren Glanzwinkeln beobachtbar sind, weisen diese $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung auf. Ein Vergleich der d -Werte zeigt, dass bis zur dritten Dezimale keine Änderungen in den Netzebenenabständen erfolgen. Es ist bemerkenswert, dass die Breite der Reflexe mit fortschreitender Reaktion deutlich abnimmt.

(b) Magnesiumoxyd

Das bei der Reaktion gebildete MgO ergibt ein Pulverdiagramm mit homogen geschwärtzten Linien. Die Breite der Interferenzlinien dürfte Kristallitgrößen von etwa 10^{-5} cm. entsprechen. Im Bereich der beobachtbaren Interferenzen stimmen die relativen Intensitäten und d -Werte mit den für Periklas angegebenen überein, so dass nennenswerte Gitterstörungen nicht vorhanden sind. Van Arkel-Aufspaltung tritt nicht auf.

(c) Calciumcarbonat

Als auffälligstes Ergebnis der Untersuchung zeigten sich neben schwachen Pulverlinien ausgeprägte Ein-

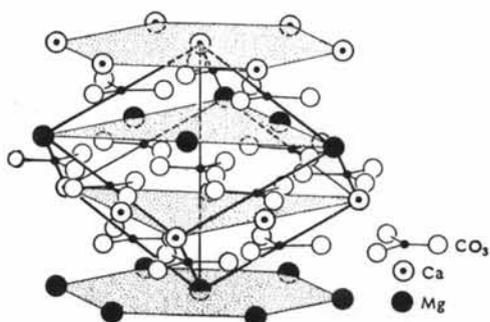


Fig. 1. Dolomitgitter. Eine dem Spaltrhomboeder entsprechende Zelle ist gezeichnet. Die zur Trigyre senkrecht liegenden, abwechselnd mit Mg- und Ca-Ionen besetzten Ebenen sind hervorgehoben.

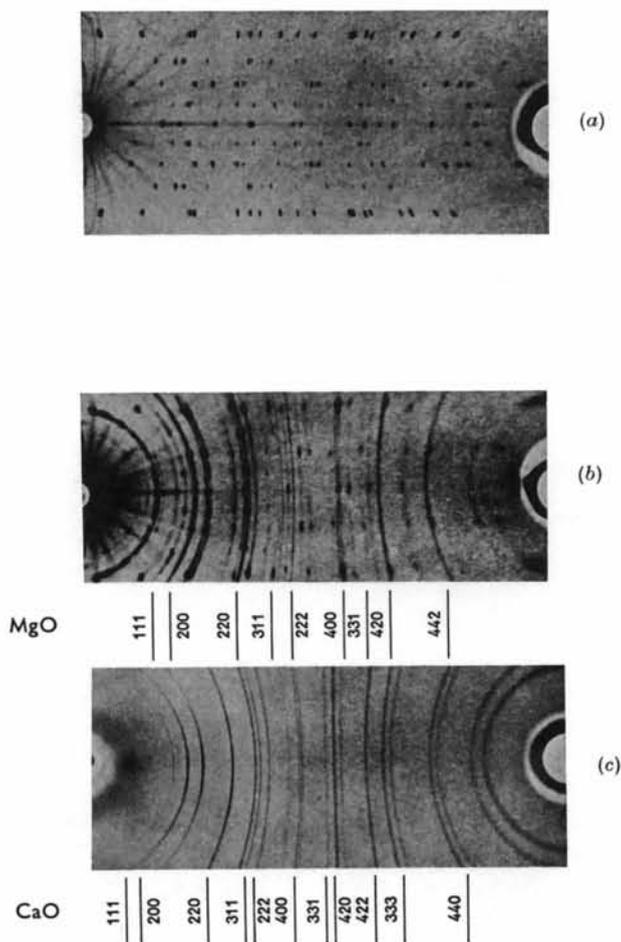


Fig. 2. Drehkristallaufnahmen zur Dolomitzersetzung. (a) Unersetzter Dolomit um [100] gedreht. (b) Beispiel eines bei 600° C., 100 mm. CO₂ zu MgO und CaCO₃ zersetzten Dolomitkristalls. Drehachse [100]. Dolomitreflexe sind nicht mehr vorhanden. Alle Einkristallreflexe gehören dem isotypen Calcit an. Daneben treten schwache CaCO₃-Linien und stärkere MgO-Linien auf. (c) Vollständig zu MgO und CaO zersetzter Dolomit (800° C., 0,02 mm. CO₂).

krystalreflexe des gebildeten Calcits (Fig. 2 (b)). Eine genaue Überprüfung des Einkristalldiagramms ergab, dass—soweit beobachtbar—ausnahmslos alle zu erwartenden Interferenzen mit den beim natürlichen Calcit vorhandenen Intensitäten auftreten. Das Fehlen einer Untergrundschwärzung auf den Schichtlinien

erster und zweiter Art schliesst eine zweidimensionale Überstruktur (Laves & Nieuwenkamp, 1935) und eine eindimensionale Fehlordnung aus (Jagodzinski, 1949), die bei dem Aufbau des ursprünglichen Dolomitgitters aus abwechselnden Schichten von Ca- und Mg-Ionen durchaus denkbar wäre. Vielmehr liegen dreidimen-

Tabelle 2. Die wesentlichen röntgenographischen Befunde von drei Versuchsreihen

Reakt. Beding. Interferenzsysteme von:	I a 600° C, 100 mm. CO ₂ 0–3 Stdn.	I b 600° C, 100 mm. CO ₂ 75 Stdn.	I c 600° C, 100 mm. CO ₂ 195 Stdn.	I d 600° C, 100 mm. CO ₂ 275–345 Stdn.	I e 820° C, 655 mm. CO ₂ zusätzl. 21 Stdn.	I f 600° C, 0,02 mm. CO ₂ 48 Stdn.
Dolomit	unverändertes Einkristall-Diagr. $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	unverändertes Einkristall-Diagr. $\alpha_3\alpha_2$ -Aufspalt	Einkristall-Reflexe noch bei kleinem θ	keine Interferenzen	keine Interferenzen	keine Interferenzen
Magnesiumoxyd	keine Interferenzen	(200) u. (220) Ring erkennbar	alle Linien homogen, bei gross. θ schwach	Linien stärker, keine $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	Linien schärfer, keine $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	unverändert wie I e
Calciumcarbonat	keine Interferenzen	gleichzeitiges Auftreten der intensivsten Einkristall-Reflexe und Linien. Andeutung v. Textur	Intensität der Einkrist. Reflexe vergleichbar mit denen des Dolomit. Textur der Linien deutlicher	Einkrist. Reflexe intensiver, bei grösserem θ diffus. Textur besonders bei (200) verstärkt	klares Einkristall-Diagramm. Reflexe bei höherem θ jedoch etwas diffus. Textur der Linien unveränd.	keine Interferenzen
Calciumoxyd	keine Interferenzen	keine Interferenzen	keine Interferenzen	keine Interferenzen	keine Interferenzen	scharfe Linien. Andeutg. v. Textur bei kleinem θ

Reakt. Beding. Interferenzsysteme von:	II a 640° C, 100 mm. CO ₂ 0–0,5 Stdn.	II b 640° C, 100 mm. CO ₂ 2,5–11 Stdn.	II c 640° C, 100 mm. CO ₂ 105 Stdn.	II d 640° C, 100 mm. CO ₂ 170 Stdn.	II e 640° C, 0,02 mm. CO ₂ 23 Stdn.	
Dolomit	unverändertes Einkristall-Diagr. $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	unverändertes Einkristall-Diagr. $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	Einkristall-Reflexe schwächer. $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	intensivste Refl. noch schwach bei kleinem θ	keine Interferenzen	
Magnesiumoxyd	schwache homogene Linien	Linien stärker	Linien weiter verstärkt	vollst. Pulverdiagr. keine $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	unverändert wie II d	
Calciumcarbonat	bei kleinem θ schwache Linien ohne Textur	Auftreten der intensivsten Einkristall-reflexe. Linien etwas stärker, homogen	Einkristall-Reflexe u. Linien intensiver. (200) Ring zeigt Textur	Einkristall-Reflexe vorherrsch. Bei höherem θ diffus. Linien etwas stärker, diffus bei gross. θ . Textur deutlicher.	keine Interferenzen	
Calciumoxyd	keine Interferenzen	keine Interferenzen	keine Interferenzen	keine Interferenzen	intensive, homogene Linien, keine $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	

Tabelle 2 (Forts.).

Reakt. Beding. Interferenzsysteme von:	III a 800° C, 655 mm. CO ₂ 0-0,5 Stdn.	III b 800° C, 0,02 mm. CO ₂ 4 Stdn.			
Dolomit	keine Interferenzen	keine Interferenzen			
Magnesiumoxyd	vollst. Liniendiagr. keine $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspalt.	unverändert wie III a			
Calciumcarbonat	homogene Linien, bei $\theta > 40^\circ$ diffus Bei kleinem θ einige Einkristallreflexe auf den Linien	keine Interferenzen			
Calciumoxyd	keine Interferenzen	vollst. scharfes Liniendiagramm			

sionale Kristallbereiche vor, die in gleicher Weise wie das Ausgangsgitter orientiert sind. So entsteht ein Interferenzbild, das dem eines Einkristalls entspricht, der um die Drehachse der ursprünglichen Dolomitnadel, [100], gedreht ist.

Die d -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denen des natürlichen Calcits überein, so dass systematische Gitterdeformationen etwa in Anpassung an das Dolomitgitter nicht vorhanden sind. Bemerkenswert ist, dass die Intensität der Reflexe bei kleinen Glanzwinkeln normal ist. Oberhalb $\theta = 35^\circ$ nimmt die Intensität sehr stark ab, die Reflexe werden diffus, um bei θ etwa 55° ganz zu verschwinden. Aus einer Betrachtung der Drehkristallaufnahmen allein kann jedoch nicht entschieden werden, ob es sich hierbei um einen Teilchengrößeneffekt oder um Gitterstörungen handelt.

Neben den Einkristallreflexen treten mit Beginn der Reaktion wesentlich schwächere Pulverlinien auf, deren Breite auf Teilchengrößen von etwa 10^{-5} cm. schliessen lässt. Die gemessenen d -Werte und die Intensitätsverhältnisse entsprechen ebenfalls denen des natürlichen Calcit. Auch hier nimmt die Intensität bei Glanzwinkeln $> 35^\circ$ ab, die Linien werden diffus. Bei 600° C. und während stark fortgeschrittener Zersetzung bei 640° C. bildet sich eine Textur aus, die auf einer nur wenig von der Nadelachse [100] abweichenden Orientierung der Kristallite beruhen dürfte.

5. Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist naturgemäss von der Temperatur stark abhängig (vgl. Tabelle 2). Während beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 640° C. nach etwa 30 Minuten das erste Auftreten

von Zersetzungsprodukten röntgenographisch feststellbar ist, finden sich entsprechende Anzeichen mit sogar noch geringerer Intensität bei 600° C. erst nach etwa 75 Stunden. Ebenso ist die Zersetzung zu MgO und CaCO₃ bei 600° C. erst nach etwa 300 Stunden, bei 640° C. nach etwa 200 Stunden und bei 800° C. bereits nach weniger als 30 Minuten beendet, was an dem völligen Verschwinden der Dolomitinterferenzen erkennbar ist. Diese starke, exponentielle Temperaturabhängigkeit ist auch zu erwarten, da für die Reaktionsgeschwindigkeit aktivierte Diffusionsvorgänge im Festkörper bestimmend sind. Kürzlich hat Cremer (1949) in einer Untersuchung über die thermische Zersetzung von Magnesiumkarbonat roh abgeschätzt, dass die Kristallbereiche, in denen Diffusion erfolgt in der Größenordnung 10^{-5} cm. liegen. Dies entspricht durchaus den hier beobachteten Kristallitgrößen. Auch die Aktivierungsenergie lässt sich aus den 600° und 800° C. Versuchen zu 60 kcal. also in der richtigen Größenordnung abschätzen.

6. Polarisationsoptische Beobachtungen

Für zusätzliche Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop wurden sehr dünne, durch Spalten gewonnene Dolomitplättchen verwendet, deren Randpartien an einzelnen Stellen so dünn waren, dass sie auch nach erfolgter Zersetzung im durchfallenden Licht beobachtet werden konnten. Die unbehandelten Plättchen zeigten als Einkristalle in ihrer ganzen Ausdehnung unter dem Polarisationsmikroskop gleichmässige Auslöschung und Aufhellung. Nach der Zersetzung zu CaCO₃ und MgO ist eine Gemenge hell und dunkel erscheinender Körner erkennbar, deren Grösse zu etwa 10^{-4} cm. abgeschätzt werden kann. Beim Drehen des Präparates unter gekreuzten Nicols blei-

ben die dunklen Teilchen weiterhin dunkel—isotropes MgO—während die übrigen abwechselnd hell und dunkel werden—anisotropes CaCO₃. Wesentlich und in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden ist nun, dass die bei 600° und 640° C. entstandenen Calcitkristalle infolge ihrer gleichartigen Orientierung in verhältnismässig grossen Bereichen bis zu etwa 10⁻¹ cm. gleichmässig auslöschten und aufhellen. Bei Zersetzungstemperaturen um 800° C. ist dagegen der Aufbau feinkörniger und die Auslöschung der nun kleineren CaCO₃ Bereiche unregelmässig.

7. Reaktionsmechanismus

Die in der Literatur diskutierten Möglichkeiten des Ablaufs der thermischen Dolomitzersetzung können in drei Gruppen zusammengefasst werden.

(1) Entstehung fester Lösungen

Baikov (1913) und neuestens Gel'd & Esin (1949) nehmen an, dass Dolomit zunächst in MgCO₃-ärmere feste Lösungen der Karbonate zerfällt, die dann in der zweiten Reaktionsstufe zu den Oxyden zersetzt werden. Mitchell (1923) glaubte sogar, dass diese festen Lösungen der Karbonate in solche der Oxyde übergehen. Tatsächlich erfolgt bekanntlich keine Mischkristallbildung zwischen MgCO₃ und CaCO₃, ebensowenig wie zwischen CaO und MgO, infolge des zu grossen Unterschiedes der Ionenradien (Mg⁺⁺ 0,78 Å; Ca⁺⁺ 1,06 Å). Auch die erhaltenen Röntgendiagramme lassen keinerlei Anzeichen für das Auftreten fester Lösungen erkennen. Die normalen Interferenzsysteme des ursprünglichen Dolomits und des gebildeten Calcits treten getrennt nebeneinander auf.

(2) Primärer Zerfall in getrennte Karbonate

Potapenko (1932), Fagueret (1940) und vor allem Schwob (1950) nehmen an, dass Dolomit zunächst in die beiden getrennten Karbonate zerfällt. Da Magnesiumkarbonat unter diesen Zersetzungsbedingungen instabil ist, zerfällt es spontan zu MgO. Man kann sich jedoch nicht vorstellen, dass im Dolomitgitter ohne Abspaltung von CO₂ ein Platzwechsel der Metallionen in solchem Ausmass erfolgt, dass getrennte Kristallbereiche der Karbonate unter Bedingungen entstehen, bei denen MgCO₃ instabil ist. Vielmehr ist der Zerfall der CO₃-Ionen unter Abspaltung von CO₂ der Vorgang, der erst die für eine chemische Reaktion notwendige Gitterbeweglichkeit der Metallionen ermöglicht.

(3) Primärer Zerfall in Oxyde

Flood (1950) diskutiert die Möglichkeit, dass Dolomit unter vollständiger Abgabe von CO₂ zunächst in MgO und CaO zerfällt, wobei letzteres bei hinreichendem CO₂-Druck unter Aufnahme von CO₂ aus der Gasphase CaCO₃ bildet. Diese Vorstellung dürfte jedenfalls insofern unzutreffend sein, als keine Bereiche entstehen, die im Sinne des Festkörpers als 'Calcium-

oxyd' anzusprechen sind. Offenbar hat der Verfasser dies aber im Auge, da er bei den thermodynamischen Überlegungen die thermochemischen Daten von kristallisiertem CaO zugrunde legt. Es wäre noch denkbar, dass sich primär Calciumoxyd-Keime an der Reaktionsfront ausscheiden, die augenblicklich in Calciumcarbonat übergehen. Zur Erklärung der beobachteten Orientierung der Calcitkristalle hätte man jedoch anzunehmen, dass bereits die Calciumoxydkeime orientiert entstehen. Auf Grund der kristallographischen Verhältnisse ist dies aber nicht zu erwarten. In diesem Zusammenhang wurden auch Versuche ausgeführt, vollständig zu Oxyden zersetztes Dolomit zu rekarbonatisieren; das entstandene CaCO₃ zeigte jedoch wie zu erwarten keinerlei Orientierung.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchung ergibt sich für den Reaktionsablauf folgendes Bild. Während der thermischen Zersetzung bleibt die äussere Gestalt des ursprünglichen Dolomitkristalls in allen Einzelheiten erhalten. Bei den anfangs optisch klaren Kristallen macht sich der Reaktionsbeginn dadurch bemerkbar, dass die makroskopisch glatten Spaltflächen einzelne unregelmässige Mattierungsstellen aufweisen. Allmählich wird der Kristall opak und die Zersetzung schreitet von der Oberfläche nach innen fort, wobei der ursprüngliche Dolomitkern immer kleiner wird. Dies Verhalten geht daraus hervor, dass die zwar scharfen, aber anfangs infolge der Dicke der Kristallnadel verhältnismässig breiten Dolomitreflexe, mit fortschreitender Reaktion schmaler werden. Während dieses Abbaues bleibt der Ordnungszustand des Ausgangsgitters erhalten, was an der beobachtbaren $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung erkennbar ist. Es treten also keine den Zerfall vorbereitenden Gitterauflockerungen innerhalb des Dolomitkristalls auf, vielmehr erfolgt die Zersetzung in Reaktionsschichten, die in das Kristallinnere vorrücken.

Aus dem auffallenden röntgenographischen Befund, dass die gebildeten Calcitkristalle in gleicher Weise wie das ursprüngliche Dolomitgitter orientiert sind und zwar in solchem Ausmass, dass vorwiegend das Interferenzbild eines Calcit-Einkristalls entsteht, kann darauf geschlossen werden, dass die Calcitkristalle direkt aus dem Dolomit entstehen. Für den Übergang des Dolomits in das isotype Calcitgitter ist nur ein durch Diffusion erfolgender Austausch der Magnesium- und Calcium-Ionen unter gleichzeitiger Aufweitung des Gitters um etwa 4% notwendig. Obwohl das Dolomitgitter eine verstauchte Steinsalzstruktur darstellt und somit eine Beziehung zu den ebenfalls im NaCl-Typ kristallisierenden MgO und CaO besteht, sind die Abstandsverhältnisse so unterschiedlich, dass eine direkte Bildung von MgO-Keimen, die gleichartig zum Ausgangsgitter orientiert sind, nicht in Betracht kommt. Vielmehr entstehen MgO-Keime regellos an Stellen, an denen genügend viele Mg-Ionen angehäuften und CO₃-Ionen zerfallen sind. Es wäre beispielsweise daran zu denken, dass bei den untersuchten Tempera-

turen in kleinen Bereichen, in der Umgebung einzelner CO_3 -Ionen zeitliche Schwankungen in der Verteilung der Mg- und Ca-Ionen auftreten. So können CO_3 -Gruppen vorzugsweise von Mg-Ionen umgeben sein und infolge der geringeren Bindungsenergie zwischen Mg^{++} und CO_3^{--} im Vergleich zu Ca^{++} und CO_3^{--} kann an diesen Stellen Zerfall erfolgen. Derartige Schwankungen sind gleichzeitig im ganzen Dolomitekristall möglich. Zur Keimbildung kommt es jedoch nur an der Reaktionsfront, von der die CO_2 -Moleküle entweichen können. Dies erklärt auch die Beobachtung, dass die Reaktion von der Oberfläche beginnend ins Innere fortschreitet.

An diese so gebildeten Keime lagern sich die aus benachbarten Bereichen des Dolomitgitters herandiffundierenden Mg-Ionen an, wobei gleichzeitig ein Platzwechsel mit Ca-Ionen eintritt, so dass das Dolomitgitter unter geringfügiger Aufweitung fortschreitend in Calcit übergeführt wird. Hierbei kann CO_2 , das aus einem CO_3 -Ion abgespalten ist, sich erneut mit einem Sauerstoffion einer benachbarten, bereits zerfallenen CO_3 -Gruppe vereinigen und dort verbleiben oder durch diesen Mechanismus aus dem Kristall diffundieren. Die Umgebung der wachsenden Kristallite verarmt an Mg- bzw. Ca-Ionen, so dass das Kristallwachstum aufhört. An anderer Stelle der fortschreitenden Reaktionsschicht wiederholt sich der gleiche Vorgang, und der Festkörper weist daher nach der Zersetzung einen körnigen Aufbau aus regellos verteilten MgO- und orientierten CaCO_3 -Kristalliten auf. Dieses Bild, das sich auf Grund der röntgenographischen Befunde ergibt, wird auch durch die polarisationsoptischen Beobachtungen bestätigt.

Es besteht keine Veranlassung anzunehmen, dass der Reaktionsmechanismus bei höheren Temperaturen ein grundsätzlich anderer ist. Bedenkt man, dass die im Ausgangsgitter erfolgende Umwandlung von Dolomit in Calcit notwendig zu Verspannungen der Kristallite führt, so wird man bei höheren Temperaturen Rekristallisation* erwarten müssen. Dies wird tatsächlich bei einer Zersetzungstemperatur von 800°C . gefunden. Unter diesen Umständen werden in den primär gebildeten verspannten Calcitkristallen spontan Keime in so grosser Anzahl gebildet, dass regellos verteilte Calcitkristallite entstehen, die zu den beobachteten scharfen Pulverlinien führen. Derartige Re-

kristallisationserscheinungen finden auch bei tieferen Temperaturen (600° und 640°C .) in der zersetzten Oberflächenschicht statt, wie die beim Reaktionsbeginn beobachteten schwachen Calcitpulverlinien zeigen. Im Kristallinneren dagegen läuft bei diesen Temperaturen der Zersetzungsprozess langsamer ab, so dass die anfänglichen Gitterspannungen abgebaut werden. Ein bei 600°C . vollständig zu MgO und CaCO_3 zersetzter Kristall wurde anschliessend 21 Stunden bei 820°C . und 655 mm. CO_2 erhitzt, so dass keine Zersetzung zu Oxyden eintrat. Hierbei erfolgte lediglich eine an den schärfer werdenden CaCO_3 -Einkristallreflexen erkennbare Gitterausheilung.

Gleichzeitig von Haul, Stein & Louw (1951) ausgeführte Untersuchungen über den Austausch von $^{13}\text{CO}_2$ zwischen Dolomit bzw. Calcit und gasförmigem CO_2 stehen mit den vorliegenden röntgenographischen Ergebnissen im Einklang. Im Sinne des Hedvall-Effektes besitzt CaCO_3 während seiner Entstehung aus dem Dolomitgitter eine grössere Aktivität als bereits gebildeter Calcit.

Diese Veröffentlichung erfolgt mit Erlaubnis des South African Council for Scientific and Industrial Research.

Literatur

- BAIKOV, A. A. (1913). *J. Russ. metall. Soc.* **1**, 311.
 CREMER, E. (1949). *Z. anorg. Chem.* **258**, 123.
 FAGUERET, M. (1940). *Bull. Soc. franç. Minér.* **63**, 88.
 FLOOD, H. (1950). *K. norske vidensk. Selsk. Forh.* **22**, 188 (*Chem. Abstr.* (1950), **44**, 6243).
 GEL'D, P. & ESIN, O. (1949). *Zh. prikl. Khim.* **22**, 240 (*Chem. Abstr.* (1949), **43**, 6059).
 HAUL, R. A. W., STEIN, L. H. & LOUW, D. (1951a). *Nature, Lond.* **167**, 241.
 HAUL, R. A. W., STEIN, L. H. & LOUW, D. (1951b). *Nature, Lond.* **167**, 727.
 JAGODZINSKI, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 201.
 KOLLER, P. (1919). *N. Jb. Min. Geol. Paläont.* **42**, 457.
 LAVES, F. & NIEUWENKAMP, W. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 273.
 MITCHELL, A. E. (1923). *J. Chem. Soc.* **123**, 1055.
 POTAPENKO, C. W. (1932). *Zh. prikl. Khim.* **5**, 693 (*Chem. Abstr.* (1933), **27**, 1996).
 SCHWOB, Y. (1950). *Rev. Matér. Constr.* C. No. 414, 128.
 SCHWOB, Y. (1947). *C. R. Acad. Sci. Paris.* **224**, 47.
 STRAUMANIS, M. (1940). *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*. Berlin: Springer.
 WYCKOFF, R. W. G. (1924). *Amer. J. Sci.* **8**, 447.

* Der Begriff Rekristallisation ist hier mit der in der Metallphysik üblichen Bedeutung verwendet.