

**150. D. Vorländer und Herbert Hempel:
Über Isodimorphie der Erdalkalisulfate und Alkaliperchlorate.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 12. Februar 1927.)

Nach Versuchen von Vorländer und Kaascht¹⁾ gehen die rhombischen Perchlorate der Alkalien beim Erhitzen in reguläre, optisch-isotrope α -Modifikationen über. Die Annahme liegt nahe, daß die mit den Alkaliperchloraten isomorphen, zum mindesten isotypischen Sulfate und Chromate der Erdalkalien und des Bleis dieselbe Erscheinung zeigen könnten. Bei den Sulfaten ist die Untersuchung bereits von Grahmann im Laboratorium von F. Rinne ausgeführt worden²⁾. Nach Grahmanns Angaben verwandeln sich Schwerspat und Cölestin bei hohen Temperaturen (1156°) in Modifikationen, die sehr schwach doppelbrechend sind, während Anhydrit und Anglesit andere doppelbrechende, vielleicht monokline Formen bilden sollen. Auf Grund kristallographischer Erwägungen kommt jedoch Rinne in einer neueren Abhandlung über den „Baryt-Typus“³⁾ zu dem Ergebnis, daß die zu der genannten Kategorie gehörenden Sulfate, Selenate und Chromate der Erdalkalien und des Bleis, sowie die Perchlorate und Permanganate der Alkalien beim Erhitzen in eine höher symmetrische, in diesem Falle reguläre Modifikation übergehen können. Rinne erwähnt, daß bei den Untersuchungen von Grahmann am Cölestin und Schwerspat das Eintreten der optischen Isotropie nachgewiesen sei; auch beim Anglesit wäre die Doppelbrechung nur sehr schwach gewesen. Beim Anhydrit, der kristallographisch etwas von den anderen Sulfaten abweicht, bleibt die Frage nach der regulären Form unbeantwortet.

Da Grahmann seine Versuche mit zum Teil mehr als mm-dicken Krystallplatten ausführte, bei denen die beobachtete Doppelbrechung nach dem Erhitzen eine Folge von Spannungen hätte sein können, so haben wir die Erdalkalisulfate und einige entsprechende Salze mit unseren Hilfsmitteln geprüft, um die Isodimorphie dieser Verbindungen mit den Alkaliperchloraten zu vervollständigen.

An den Erdalkali-Chromaten konnte keine Umwandlung festgestellt werden. Die Beobachtung wurde dadurch sehr erschwert, daß die Krystalle beim Glühen in ungewöhnlich starkes Leuchten gerieten, wodurch das Erkennen einer Doppelbrechung kaum möglich war. Auch an den Erdalkali-Selenaten konnte keine Umwandlung beobachtet werden, da sie sich beim Erhitzen meist recht leicht zersetzen. Bei den Erdalkali-Sulfaten ergab sich, daß Barium- und Strontiumsulfat bestimmt in eine reguläre Modifikation übergehen. Ebenso konnte am Bleisulfat beim Erhitzen das Eintreten vollkommener Isotropie festgestellt werden. Entgegen den Angaben von Grahmann haben wir gefunden, daß auch wasserfreies krystallisiertes Calciumsulfat beim Erhitzen isotrop wird; die Bildung der regulären Form ist ebenso vorzüglich zu beobachten, wie bei den anderen Sulfaten. Nur an einzelnen größeren Anhydrit-Krystalltrümmern bleibt nach der Umwandlung ein Rest von Doppelbrechung übrig. Wenn man die Salze

¹⁾ B. 56, 1157 [1923]. ²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 81, 257 [1913].

³⁾ Zentralbl. Mineral. 1924, Nr. 6, 161—166.

nicht zu stark erhitzt und dadurch zersetzt, so erfolgt beim Abkühlen die Rückbildung der rhombischen Formen aus den regulären; beide stehen enantiotrop zueinander.

Calciumwolframat, Bleiwolframat und Bleimolybdat, die mit den vorstehenden Verbindungen nicht isomorph sind, sondern tetragonal kristallisieren, ließen optisch keine Umwandlung erkennen.

Beschreibung der Versuche.

Die Beobachtungen wurden mit einem Polarisations-Mikroskop gemacht, das mit einem Heiztisch ausgerüstet war. Zum Heizen diente ein kleines Gebläse. Die mit Leuchtgas-Luft erreichbaren Temperaturen lagen über 1000° , denn der Schmelzpunkt von Kaliumsulfat (etwa 1070°) wurde glatt erreicht. Um Temperaturen über 1100° zu erzeugen, wurden Leuchtgas und Sauerstoff verwandt; den Sauerstoff entnahmen wir unmittelbar einer Bombe. Es gelang so, den Schmelzpunkt des Anhydrits (1450°) zu erreichen. Als Unterlage für das Objekt diente eine etwa 0.5 mm dicke Quarzplatte, die auf einer kleinen, mit einem passenden Ausschnitt versehenen Asbestplatte ruhte. Die zu untersuchenden Krystallsplitter müssen beim Beginn des Erhitzens sehr vorsichtig mit kleiner Flamme erwärmt werden, da sie sonst infolge plötzlich auftretender Spannungen aus dem Gesichtsfelde springen. Für Untersuchungen bei Temperaturen bis zu 1000° haben wir meist ein Objektiv mit einem Objekt-Abstand von ca. 8 mm benutzt. Zum Schutze des Objektivs vor allzu großer Erwärmung schalteten wir einen Quarz-Objektträger zwischen Gegenstand und Objektiv ein. Bei höheren Temperaturen gelangte ein Objektiv mit 29 mm Bild-Abstand zur Anwendung; jetzt mußte außer dem schützenden Quarz-Objektträger noch eine größere Glasplatte unterhalb des Objektivs eingeschaltet werden, da sonst der Mikroskop-Tubus mit dem Analysator und Gipsblättchen in Gefahr geriet.

BaSO₄: Zur Untersuchung gelangten Schwerspat-Krystalle verschiedener Herkunft. Es wurden kleine Krystallsplitter mit dem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse erhitzt. Beim Umwandlungspunkt (1156°)⁴⁾ zog die isotrope Phase wie ein dichter Schleier über die Krystalle hin, und beim Drehen des Objektisches war nun keine Doppelbrechung mehr zu erkennen. Auch mit Gipsrot I. Ordnung erschien die α -Modifikation durchaus isotrop; einzelne Krystalle nahmen auch die Farbe des Gipsrots an. Beim Abkühlen erschien die Doppelbrechung wieder, jedoch waren viele der größeren Krystallsplitter in mehrere verschieden orientierte Felder zerfallen. Die Umwandlung erfolgt unter Volumänderung.

SrSO₄: Cölestin von Girgenti zeigte dieselben Erscheinungen wie Schwerspat, jedoch gerieten die Krystalle in stärkeres Leuchten und erschwerten durch ihr Eigenlicht die Untersuchung. Die isotrop gewordenen Krystalle nahmen auch nicht die Farbe des Gipsrots an, sondern sahen gelblich glühend aus. Der Umwandlungspunkt des Cölestins und der des Schwerspats liegen fast bei derselben Temperatur; nebeneinander gelegte Krystalle beider Verbindungen wurden ziemlich gleichzeitig umgewandelt.

CaSO₄: Es wurden Anhydrit-Krystalle verschiedener Herkunft untersucht. Die Umwandlung in die reguläre Form erfolgt ganz ähnlich wie beim Cölestin und Schwerspat. Kleinere Krystalle werden durchaus isotrop,

⁴⁾ Grahmann, Ztschr. anorgan. Chem. **81**, 258 [1913].

nehmen jedoch nicht die Farbe des Gipsrots an, falls dieses Plättchen eingesetzt ist, sondern zeigen eine orange Farbe, die wahrscheinlich durch das starke Eigenlicht der glühenden Krystalle verursacht wird. An größeren Krystallen war zuweilen auch nach der Umwandlung, noch stellenweise eine Doppelbrechung sichtbar; die Krystalle werden infolge der Umwandlung rissig und zerfallen in Felder verschiedener Orientierung. Beim Abkühlen kehrt die Doppelbrechung wieder. Durch günstige Regulierung der Sauerstoff-Zufuhr gelang es, den Schmelzpunkt des Anhydrits zu erreichen; die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer doppelbrechenden Masse, die kaum mehr aus Anhydrit besteht, denn sie wurde beim Erhitzen nicht wieder isotrop.

PbSO_4 : Es wurden Splitter von Anglesit verschiedener Herkunft mit dem Leuchtgas-Luft-Gebälse erhitzt. Schon vor Eintreten der Rotglut — der Umwandlungspunkt liegt nach Grahmanns Angaben bei etwa 850° — trat die Umwandlung in eine isotrope Modifikation unter starker Volumvergrößerung ein. Beim Abkühlen erschien unter Kontraktion wieder die doppelbrechende Phase. Die sehr scharfe Umwandlung konnte auch in gewöhnlichem Licht beobachtet werden, denn die Volumänderung beim Übergangspunkt ist sehr groß. Der Schmelzpunkt, ca. 1100° , wurde unter Zersetzung erreicht.

CaCrO_4 , SrCrO_4 und BaCrO_4 wurden durch Zusammenschmelzen des betreffenden Erdalkalichlorides mit der berechneten Menge eines Gemisches gleicher Teile Na_2CrO_4 und K_2CrO_4 dargestellt⁵⁾. CaCrO_4 bildete kleine gelbe Nadeln, SrCrO_4 kleine gelbe Tafeln, die oft rhombischen Querschnitt aufwiesen, und BaCrO_4 erschien in unregelmäßigen Krystallfragmenten von grünlichgelber Farbe. Beim Erhitzen, selbst auf die höchsten erreichbaren Temperaturen, konnte an diesen drei Chromaten keine Umwandlung bemerkt werden. Das Eigenlicht der glühenden Krystalle war so außerordentlich stark, daß die Doppelbrechung nicht mehr erkennbar war. Beim Abkühlen kehrte an kleineren Krystallen der ursprüngliche Zustand wieder, größere Krystalle waren meist undurchsichtig geworden.

PbCrO_4 wurde durch langsames Fällen einer verdünnten, stark salpetersauren Lösung von Bleinitrat mit einer verdünnten Kaliumbichromat-Lösung dargestellt⁶⁾. Wir erhielten rotbraune, bläulich glänzende Prismen von etwa 1 mm Länge. Die rotbraune Farbe der Krystalle erregte den Verdacht, daß das Präparat nicht das neutrale Bleichromat sei. Unsere Analysen bestätigen aber die Angaben von de Schulten:

PbCrO_4 . Ber. Pb 64.1, Cr 16.1. Gef. Pb 63.6, 63.8, Cr 15.7, 15.9.

Das Präparat war nicht oder kaum nitrat-haltig. Die pleochroitischen, monoklinen⁷⁾ Prismen wurden beim Erhitzen lange vor Eintreten der Rotglut undurchsichtig und blieben so nach dem Erkalten. Wahrscheinlich tritt Zersetzung ein. Eine Umwandlung war nicht sichtbar⁸⁾.

CaSeO_4 , SrSeO_4 und BaSeO_4 wurden durch Schmelzen des betreffenden Erdalkalichlorides mit Natriumselenat unter Zusatz von etwas Kochsalz

⁵⁾ Bourgeois, Compt. rend. Acad. Sciences 88, 382 [1879]; Bull. Soc. franç. minéral. 2, 123 [1879].

⁶⁾ de Schulten, C. 1905, I 140.

⁷⁾ Groth, Chem. Krystallographie, II. Teil, S. 391.

⁸⁾ Jaeger und Germs, Ztschr. anorgan. Chem. 119, 156 [1921].

dargestellt⁹⁾. CaSeO_4 bildete kleine Nadelchen, die recht niedrig schmolzen. In der Schmelze krystallisierte beim Abkühlen strahlenförmig eine stark doppelbrechende Phase, die sehr schnell schwächer doppelbrechend wurde. Bei starkem Erhitzen bis zur Rotglut zersetzte sich die Schmelze unter Bildung einer undurchsichtigen festen Masse. Die doppelbrechenden Kryställchen des SrSeO_4 wurden beim Erhitzen bis zur Rotglut undurchsichtig und blieben so nach dem Erkalten. An den Rändern der Krystalle konnte manchmal noch eine geringe Doppelbrechung erkannt werden. Der Schmelzpunkt wurde nicht erreicht. Die sehr kleinen Krystalle des BaSeO_4 wurden beim Erhitzen zunächst fast isotrop, darauf bei höheren Temperaturen, bis zur hellen Rotglut wieder stark doppelbrechend. Die Auslöschungsrichtung dieser doppelbrechenden Krystalle schien sich von der der ersten nicht zu unterscheiden. Beim Abkühlen war der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge zu beobachten. Beim Erhitzen mit dem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse wurde der Schmelzpunkt unter Zersetzung erreicht. Es entstand schließlich eine körnige doppelbrechende Masse, die nicht wieder schmolz.

PbSeO_4 wurde durch Auflösen von amorphem PbSeO_4 in einer Mischung von geschmolzenem KNO_3 und NaNO_3 in dünnen kleinen Nadeln erhalten¹⁰⁾. Auch das in wässriger Lösung gefällte PbSeO_4 bildet kleine dünne Nadeln. Die Krystalle wurden beim Erhitzen sehr bald undurchsichtig und schmolzen schon vor Eintreten der Rotglut. Der Schmelzpunkt dürfte daher kaum über 800° liegen. Die Schmelze krystallisierte nach dem Erkalten nicht wieder, sondern blieb als glasklarer harter Lack liegen. Bei sehr starkem Erhitzen zersetzte sich die Schmelze unter Bildung einer dunklen, körnigen, nicht doppelbrechenden Masse.

CaWO_4 wurde als Mineral Scheelit untersucht. Beim Erhitzen konnte keine Umwandlung bemerkt werden. Nach dem Erkalten war die Doppelbrechung wieder in ursprünglicher Stärke vorhanden.

PbWO_4 gelangte als Mineral Stolzit zur Untersuchung. Eine Umwandlung der doppelbrechenden Krystalle in eine andere Modifikation konnte nicht beobachtet werden¹¹⁾. Der Schmelzpunkt wurde erst bei Anwendung des Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses erreicht. Die zersetzte Schmelze erstarrte zu einer schwach doppelbrechenden körnigen Masse.

PbMoO_4 : Die Doppelbrechung des Wulfenits blieb bis zum Schmelzpunkt (1065°) erhalten, eine Umwandlung war nicht erkennbar.

Hrn. Prof. Dr. von Wolff sprechen wir unseren besten Dank aus für Überlassung von Krystallen aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Halle.

⁹⁾ Michel, Bull. Soc. chim. Paris [2] **49**, 29 [1888]; Jahresber. **41**, 502 [1888].

¹⁰⁾ Schaffarik, Wien. Akad.-Ber. **47**, 256 [1863]; Abegg, Bd. IV, 2, S. 705.

¹¹⁾ vergl. Jaeger und Germs, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 163 [1921].