IV. Ueber Ktypeit und Conchit.

Von

Heinrich Vater in Tharandt.

Inhalt: a. Einleitung. S. 449. — b. Die Kenntnisse vom Karlsbader Erbsenstein bis 1898. S. 449. — c. Erneute Untersuchung des Karlsbader Erbsensteines. S. 454. — d. Der Ktypeit. S. 457. — e. Künstliches Calciumcarbonat mit dem spezifischen Gewichte 2,54 (Versuche 449—454). S. 458. — f. Der Conchit. S. 466. — g. Ergebnisse. S. 477.

a. Einleitung.

In den letzten Jahren sind zwei neue Modificationen des Calciumcarbonates beschrieben worden: der Ktypeit und der Conchit. Da sich diese beiden Modificationen im Karlsbader Erbsensteine vorfinden sollen, so untersuchte ich das Handstück dieses Minerals in der Tharandter Sammlung näher und ging dann zur Untersuchung der Eigenschaften bez. der Selbstständigkeit der beiden neuen Modificationen über. Zuvor aber war zu ermitteln, was vor der Aufstellung der beiden Modificationen von der mineralogischen Beschaffenheit des Karlsbader Erbsensteins bekannt geworden ist.

b. Die Kenntnisse vom Karlsbader Erbsenstein bis 1898.

Der Erbsenstein von Karlsbad stellt eine Ausbildungsform des dortigen »Sprudelsteines« dar. Dieser Sprudelstein wurde, wie die Calciumcarbonatabsätze aller übrigen heißen Quellen, für Kalkspath gehalten, bis Berzelius¹⁾ bemerkte, dass der Sprudelstein beim Glühen ebenso wie Aragonit zerfällt, und ihn deshalb als Aragonit bestimmte. Zwei Proben, ein durch Eindampfen von Sprudelwasser erhaltener künstlicher Absatz und ein Stück von natürlichem Sprudelstein, wurden von Berzelius auf ihr spezifisches Ge-

1) J. Berzelius, Untersuchung der Mineralwasser von Karlsbad, Teplitz und Königswart in Böhmen. Aus den Abhandl. d. k. Schwedischen Akad. d. Wiss. für d. Jahr 1822 übersetzt von Dr. Gustav Rose in Berlin, mit einigen Erläuterungen von Gilbert. Gilbert's Ann. d. Phys. 1823, **74**, 443. — In dieser Abhandlung finden sich auch die vollständigen chemischen Analysen der oben erwähnten Proben. Die erste enthielt 3,5⁰/₀, die zweite 3,0⁰/₀ verschiedenartige Beimengungen.

wicht untersucht. Es ergab sich zu 2,84 bez. 2,863. Zu diesen Werthen bemerkte Gustav Rose: »Wahrscheinlich hat Berzelius das specifische Gewicht mit ganzen Stücken und nicht von dem Pulver untersucht, daher ist das Gewicht . . . so niedrig ausgefallen«¹⁾. G. Rose gelangte zu diesem Einwande durch Erfahrungen, die er bei Bestimmungen des specifischen Gewichtes von Aragonit gemacht hatte. Im extremsten Falle hatte er für einen faserigen Aragonit bei Anwendung eines ganzen Stückes 2,70 und bei Anwendung derselben Probe im gepulvertem Zustande 2,947²⁾ gefunden. Vom Erbsenstein wurde zunächst ohne besondere Untersuchung angenommen, dass er mit dem sonstigen Sprudelstein stofflich identisch sei. Die einzelnen erbsenförmigen Gebilde enthalten in ihrem Centrum ein Körnchen Quarz oder dergleichen.

Die Mikrostructur des Karlsbader Erbsensteins hat Sorby³⁾ beschrieben. Dieser Forscher giebt an, dass das Calciumcarbonat, welches die einzelnen »Erbsen« aufbaut, die von ihm umhüllten Mineralkörnchen in Lagen von zweierlei Beschaffenheit umgiebt. Während die inneren Lagen eine sehr deutlich concentrisch-schalige Structur besitzen, besteht die äusserste Lage aus Aragonitprismen, die zur Oberfläche der concentrisch-schaligen Kugel senkrecht gestellt sind. Die Durchschnitte durch die concentrisch-schaligen Kugeln zeigen im polarisirten Lichte ein wohlbegrenztes schwarzes Kreuz und enthalten nur sehr wenige Einschlüsse von anders orientirter körniger Substanz. Die concentrischen Lagen sind jedoch keineswegs aus radial-gestellten Aragonitprismen aufgebaut, denn: »Wenn dies so wäre, so würde die negative Axe radial stehen, während sie den concentrischen Lagen parallel ist«. »Unter Berücksichtigung der Verunreinigungen beweist das specifische Gewicht sowohl der äusseren Lagen, als auch der sphärischen Concretionen, dass sie Aragonit sind«⁴⁾.

Der Erbsenstein bildet sich in Karlsbad seit Jahrhunderten nicht mehr⁵⁾. Wohl die erste Erklärung seiner Entstehung hat Becher gegeben. »Nach Dr. Becher's sehr wahrscheinlicher Erklärung⁶⁾ sind sie (d. h. die Erbsensteine) zu einer Zeit, als der Sprudel noch ganz sich selbst überlassen war, ausserhalb der Sprudeldecke an Stellen entstanden, wo in Vertiefungen, durch die

1) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Erste Abhandlung. Abhandlungen der k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1836. S. 4, auf S. 53 Anm. 2.

2) a. a. O. S. 10.

3) H. Clifton Sorby, Anniversary Address, The Quart. Journ. of the Geol. Soc. of London 1879, **35**, 56.

4) a. a. O. S. 74.

5) Johannes Walther, Lithogenesis der Gegenwart 1894, **8**, 655.

6) Citat aus einer Anmerkung von Gilbert auf S. 467 der oben erwähnten Abhandlung von Berzelius. Der Letztere citirt an anderer Stelle: David Becher, Neue Abhandlungen über das Karlsbad, 2. Auflage, Leipzig 1789.

das Sprudelwasser seinen Abfluss nahm, kohlen-saures Gas aus den Ritzen der Sprudelschale hervordrang und Sandkörner einige Zeit lang in beständiger Bewegung in dem übersinternden Wasser umhertrieb.« In seiner Zusammenstellung über das Vorkommen und die Bildung von Erbsenstein erwähnt Roth¹⁾ ebenfalls nur jene Ansicht, bez. Möglichkeit, dass sich die »Erbsen« um schwebende Mineralkörnchen oder um Gasblasen ausscheiden. Zu wesentlich anderen Vorstellungen über die Bildung des Karlsbader Erbsensteines kam jedoch Sorby²⁾ auf Grund seines oben geschilderten mikroskopischen Befundes. »Es erscheint beinahe sicher, dass die dünnen concentrischen Lagen nicht durch Aufwachsen von Krystallen aus Lösungen entstanden sind, sondern durch mehr oder minder mechanische Anhäufung von kleinen prismatischen Krystallen . . .« Das Wachsen der concentrisch-schaligen Gebilde vergleicht Sorby mit dem Wachsen eines auf Schnee rollenden Schneeballes und nimmt an, dass sich bei einem entsprechenden Vorgange die (submikroskopischen) Aragonitprismen der Oberfläche der wachsenden concentrisch-schaligen Kugeln parallel angelagert haben.

c. Erneute Untersuchung des Karlsbader Erbsensteines.

Das zur Untersuchung verwendete Handstück der Tharandter Sammlung ist von typischer Beschaffenheit und sehr heller Farbe. Es besteht aus nahezu gleich grossen Kügelchen, deren Durchmesser im Mittel ca. 2,5 mm beträgt. Die Kügelchen sind mit einer dem blossen Auge rauh erscheinenden Hülle überzogen, und bedingt die Substanz dieser Hülle den Zusammenhalt der einzelnen Kügelchen unter einander. In allen darauf untersuchten Kügelchen wurde im Mittelpunkte ein Quarzkörnchen gefunden. Die Härte der Substanz der Kügelchen sowie der Rinde stimmt mit jener des Aragonites merklich überein.

Zur näheren Untersuchung dienten zwei Dünnschliffe. Um einen eventuellen Einfluss der Erhitzung beim Einlegen in Canadabalsam aufzufinden, wurden ausserdem dünne Splitter des Erbsensteines durchgemustert, jedoch kein Unterschied wahrgenommen. Die erbsenförmigen Gebilde stellen concentrisch-schalige Umhüllungen der in ihrem Mittelpunkte liegenden Quarzkörnchen dar. Sie sind trübe, was ihrer Untersuchung hinderlich ist. Die einzelnen, stets vollkommen geschlossenen und durchgehends gleich dicken Schalen sind theils sehr deutlich durch verschiedene Trübung u. dergl. von einander geschieden, theils kann man schwanken, ob man eine Grenze annehmen soll oder nicht. Daher kann über die Anzahl der Schalen keine bestimmte Angabe gemacht werden; beim Zählen wird man je nachdem etwa ein oder auch mehrere Dutzend unterscheiden zu müssen glauben. Die

1) Justus Roth, Allgem. u. chem. Geologie 1879, 1, 579.

2. a. a. O. S. 74.

Eigenschaften der concentrisch-schaligen Gebilde entsprechen vollkommen den Angaben Sorby's. Im gewöhnlichen Lichte lässt sich ausser der concentrisch-schaligen keinerlei Structur erkennen. Im parallelstrahligen polarisirten Lichte zeigen die schaligen Gebilde ein mehr oder minder regelmässiges schwarzes Kreuz, als ob sie aus radiaLfaserigem Material bestünden. Die Prüfung mit dem Gypsblättchen vom Roth I. Ordnung zeigt, dass die Richtung der Radien die Schwingungsrichtung der Lichtstrahlen mit dem grössten Brechungscoefficienten darstellt. Die Doppelbrechung ist in der Mitte der kreisförmigen Kugeldurchschnitte am schwächsten und nimmt nach dem Rande hin im grossen Ganzen stetig zu. Doch ändern sich die Polarisationsfarben häufig sprungweise an den Grenzen der einzelnen Schalen, was im Verein mit der Trübung beweist, dass deren Material nicht ganz homogen bez. nicht ganz gleichmässig gelagert ist. Die Stärke der Doppelbrechung beträgt im Maximum 0,024 oder ein wenig mehr, da zur Bestimmung der Doppelbrechung die Dicke der Dünnschliffe an den durchsichtigen Quarzkörnchen bestimmt wurde, während das Calciumcarbonat möglicher Weise eine etwas dünnere Schicht bildete. Im convergentstrahligen polarisirten Lichte zeigen die concentrisch-schaligen Massen Figuren, welche jenen von Axenaustritten entsprechen bezw. nahekommen. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch selbstverständlich darin, dass die von den schaligen Massen gelieferten Bilder bei einer Verschiebung der Präparate merklich mitwandern, statt vom Orte unabhängig zu sein. Neun Kugelschnitte, welche weder Quarz enthielten, noch durch das Dünnschleifen gelitten hatten, wurden näher untersucht. Acht lieferten ein Bild, das dem senkrechten Axenaustritte eines positiv einaxigen Krystalles entsprach, während ein Kugelschnitt die Figur eines senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen positiv zweiaxigen Krystalles mit einem Winkel von ca. 30° lieferte. Der letztere Kugelschnitt zeigte bereits im parallelstrahlig polarisirten Lichte im Gegensatze zu den übrigen Kugelschnitten ein sich beim Drehen des Objecttisches öffnendes Kreuz, welches Verhalten als eine besondere Unregelmässigkeit aufzufassen ist.

Wenn aber die Substanz der »Erbsen« Aragonit ist (welche Annahme, wie gleich gezeigt werden soll, zutrifft), so führt das optische Verhalten der Erbsen, insbesondere auch das Erscheinen von Interferenzfiguren, welche den Axenaustritten positiver einaxiger Krystalle gleichen, in der That zu der Annahme Sorby's, dass die concentrisch-schaligen Lagen aus submikroskopischen Aragonitprismen bestehen, welche der Oberfläche der Schalen parallel gelagert sind. Leider ist die Theorie der optischen Erscheinungen, welche Aggregate von dem hier angenommenen Aufbau zeigen, wohl noch nicht ausgearbeitet worden; doch lassen sich die qualitativen Verhältnisse unschwer überblicken. Für die mittlere Partie solcher Scheiben, wie sie die »Erbsen« in Dünnschliffen liefern, kann bei dem vorausgesetzten Aufbau näherungsweise angenommen werden, dass sie aus Prismen bestehen,

deren Axen c den Begrenzungsflächen der Scheibe parallel liegen, während sonstige Regelmässigkeiten nicht vorhanden sind. Dann ist die Axe c der Prismen gleich häufig nach allen Richtungen parallel den Begrenzungsflächen der Scheibe gerichtet, während die Axen a und b die eben erwähnten Ebenen gleich häufig in allen Richtungen schneiden. In einer Scheibe von messbarer Dicke liegen so viele submikroskopische Prismen übereinander, dass jeder eine solche Scheibe durchdringende Lichtstrahl merklich durch gleich viele Prismen aller Richtungen hindurch geht. Es stellt daher die mittlere Partie der Scheiben ein Aggregat dar, welches trotz aller sonstigen Verschiedenheiten dadurch einer Platte parallel zur Basis eines einaxigen Krystalles nahe kommt, dass in ihr die optischen Elasticitätsverhältnisse in messbaren Strecken in allen Richtungen parallel zur Schliffebene durchschnittlich dieselben sind, während senkrecht zu dieser Ebene andere Verhältnisse vorliegen. Dies bedingt für die mittlere Partie der Kugelschnitte das Auftreten einer Interferenzfigur, welche wie der Austritt der optischen Axe eines einaxigen Krystalles erscheint. Da ferner die Axe c der Aragonitprismen, also ihre Axe der grössten optischen Elasticität, ausschliesslich den Begrenzungsflächen der Scheiben parallel verläuft, so ist die Durchschnittselasticität des Aggregates parallel den eben erwähnten Ebenen am grössten und senkrecht hierzu kleiner. Hierdurch erklärt sich, dass sich die entstehende Interferenzfigur wie ein Axenaustritt eines Krystalles mit positiver Doppelbrechung verhält. Die nach dem Rande der Kugelschnitte zu immer beträchtlicher werdende Abweichung von der für die mittlere Partie als Annäherung gemachten Annahme tritt für alle gleich weit vom Centrum gelegenen Punkten in gleicher Weise ein. Aus diesem Grunde werden die ringförmigen Interferenzfiguren, welche ohne diese Abweichung auftreten würden, nicht vernichtet, sondern nur in ihrem Abstände und dergleichen modificirt.

Die dem blossen Auge rauh erscheinende Hülle der erbsenförmigen Gebilde hat eine Dicke, die bis 0,5 mm steigt, meist jedoch kaum ein halb so viel beträgt. Sie stellt die »äussere Lage« der Beschreibung von Sorby dar und besteht, wie in dem vom Letzteren untersuchten Handstücke, aus deutlichen Prismen, welche jedoch am Tharandter Handstücke nicht ebenfalls auf der Oberfläche der concentrisch-schaligen Kugeln senkrecht stehen, sondern unregelmässig gerichtet und locker aufgewachsen sind, sowie manchmal Hohlräume zwischen sich lassen. Dies zeigt, dass die Wachstumsrichtung dieser Prismen schwankt. Ihrem Aussehen nach erschienen die Prismen wie Aragonit. In dem von mir untersuchten Handstücke sind die Prismen vollkommen wasserklar. Ihre Dicke steigt bis 0,04 mm und beträgt meist etwa ein Viertel hiervon. Die Länge der Krystalle ist kaum genau zu ermitteln. Auf jeden Fall sind sie langprismatisch bis nadelförmig. Die Endigungen werden von einer spitzpyramidalen Combination gebildet, welche

durch ein stumpfes Doma abgeschnitten wird. Die Doppelbrechung ist sehr stark, die Auslöschung erfolgt parallel der Prismenaxe, und schwingt in dieser Richtung das Licht mit dem kleinsten Brechungscoëfficienten.

Zur Bestimmung der Modification des Calciumcarbonates wurden die Bestandtheile des Erbsensteines nach ihrem specifischen Gewichte gesondert. Hierzu wurde eine Anzahl Kügelchen zerkleinert, bis die entstehenden Körnchen höchstens noch 0,5 mm und allermeist einen geringeren Durchmesser aufwiesen. Dies Zerkleinerungsproduct wurde durch Sieben von Körnchen befreit, deren Dimensionen unter 0,4 mm hinunter gingen. Da einerseits die so erhaltenen Körnchen sich unter dem Mikroskope merklich homogen erwiesen und andererseits eine Sonderung um so leichter von statten geht, je grösser die Körnchen sind, so wurden die Körnchen unter 0,4 mm nicht mit gesondert. Die zur Sonderung verwandten 0,4—0,5 mm grossen Bruchstückchen entsprachen, soweit die erbsenförmigen Gebilde in Frage kommen, in Folge des schaligen Baues derselben meist kleinen Theilen von Kugeloberflächen, doch waren auch Bruchstückchen, deren grösste Dimension zu einer Kugeloberfläche senkrecht verlief und welche daher viele concentrische Schichten erkennen liessen, nicht selten. Da die lose Rinde weit leichter beim Zerkleinern zerfällt, als die compacte Substanz der erbsenförmigen Gebilde, so trat die Substanz der Rinde in der zur Sonderung verwendeten Probe weit mehr zurück, als es den Verhältnissen im Handstücke entspricht. Um zu vermeiden, dass etwa vorliegender Ktypeit sich durch Erwärmen theilweise verändere, wurde die an den zu sondernden Körnchen anhängende Luft nicht durch Kochen in Thoutlet'scher Lösung entfernt, sondern dadurch, dass die Körnchen in frisch ausgekochte und wiederum abgekühlte Lösung eingetragen und in dieser Lösung fünf Tage lang in einem evacuirten Exsiccatorgefässe stehen gelassen wurden. Die Sonderung ergab:

Specifisches Gewicht der Thoutlet'schen Lösung	Der bei diesem Gewichte niedergesunkene Theil der ur- sprünglich angewandten Menge in abgeschätzten Procenten ¹⁾	Es sanken nieder
2,922	sehr wenig	Bruchstückchen der Rinde.
2,907	4	Bruchstückchen der Rinde und etliche Bruchstückchen der concentrischen Schalen.
2,884	34	Bruchstückchen der concen- trischen Schalen.
2,862	40	
2,842	42	
2,800	8	Quarzkörnchen.
2,753	sehr wenig	
2,600	5	
	(sehr wenig Körnchen blieben schwimmen)	

1) Diese Schätzung wurde vorgenommen, indem alle Theilmengen mit einander verglichen wurden.

Durch diese Sonderung sind der Quarz und die aus Calciumcarbonat bestehenden Substanzen vollkommen getrennt worden. Nicht ganz so die beiden letzteren von einander. Die Bruchstückchen der Rinde bilden unvermischt die sehr kleine Theilmenge, deren Gewicht 2,922 übersteigt. Sie herrschen stark vor in der Theilmenge mit dem Gewichte 2,907—2,922 und finden sich nur als Seltenheiten, die erst bei besonders darauf gerichtetem Suchen aufgefunden wurden, in der Theilmenge mit dem Gewichte 2,884—2,907. Die Menge der sich hierin findenden Rindenstückchen ist so gering, dass trotz ihrer innerhalb der Genauigkeit der Schätzung diese gesammte Theilmenge zur Substanz der schaligen Gebilde gerechnet werden muss. Die bei den verschiedenen specifischen Gewichten niedergesunkenen Bruchstückchen der schaligen Massen und der Rinde lassen je unter sich bei mikroskopischer Betrachtung keine Verschiedenheit erkennen.

Um das Ergebniss der vorliegenden Sonderung zur Bestimmung bez. Bestätigung der Calciumcarbonatmodification anwenden zu können, ist es mit Ergebnissen von entsprechenden Sonderungen zu vergleichen, bei denen es sich jedoch um wohlbestimmte Substanzen handelt. Es zeigt sich häufig, dass scheinbar homogene Krystalle derselben Substanz ein mehr oder minder verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. Dies dürfte durch Mutterlaugen- und Gaseinschlüsse verursacht werden, welche eine wahrnehmbare Grösse nicht oder kaum erreichen¹⁾. Als Beispiel einer derartigen Sonderung mag die von mir in »Lösungsgenossen, Theil V«²⁾ geschilderte Sonderung von Kalkspath und scheibenförmigen Krystalliten gelten. Wenn hierbei von den Entsprechendes zeigenden Krystalliten abgesehen und nur der in tadellos ausgebildeten, im Maximum 0,42 mm grossen Grundrhomboëdern auskrystallisirte Kalkspath berücksichtigt wird, so ergibt diese Sonderung innerhalb der Genauigkeit der Abschätzung, dass nur 2% der Kalkspathkrystalle schwerer waren, wie 2,700, also das normale Gewicht nahezu oder völlig erreichten, während die leichtesten Rhomboëder erst bei einem specifischen Gewicht der Thoulet'schen Lösung von 2,626 sanken. Unter der Annahme, dass das mittlere specifische Gewicht der einzelnen durch Sonderung erhaltenen Theilmengen des Kalkspathes dem Mittel aus den Grenzen des Gewichtes der einzelnen Körnchen der Theilmenge gleichkommt, ergibt sich das mittlere specifische Gewicht der untersuchten Kalkspathrhomboëder zu 2,668. Demgemäss wich in dem als Beispiel herangezogenen Falle das mittlere specifische Gewicht um 0,044 und das Gewicht des leichtesten Krystalles um 0,086 vom normalen Gewichte (2,742) ab. Ausserdem ist daran zu erinnern, dass in dem S. 150 citirten, von G. Rose untersuchten

1) Nach Bütschli Untersuchungen über Structuren, 1898; umschlossen kleine Kryställchen von Kalkspath mitunter äusserst feine Hohlräume. — Citirt nach Salomon, diese Zeitschr. 1899, 31, 276.

2) Diese Zeitschr. 1896, 27, 477, auf S. 493.

Fälle das mittlere specifische Gewicht eines Aragonitaggregates um mehr denn 0,2 vom normalen abwich.

Von geringen Mengen abgesehen schwankt, wie die Sonderung zeigt, das specifische Gewicht der schaligen Gebilde zwischen 2,907 und 2,800, und beträgt, in der oben angegebenen Weise berechnet, im Mittel 2,873. Für die farblosen Prismen sind die Werthe 2,922 und 2,907, bez. 2,945. Das specifische Gewicht dieser beiden aus Calciumcarbonat bestehenden Gebilde nähert sich daher demjenigen des (reinen) Aragonites, welches 2,934¹⁾ beträgt, in dem Grade, dass beide unter den obwaltenden Umständen als Aragonit zu bestimmen sind. Die Abweichung des mittleren specifischen Gewichtes von demjenigen der reinen Substanz beträgt bei den Schalen, als Aragonitaggregaten, 0,064, und bei den Aragonitprismen der Rinde 0,049. Beide Abweichungen sind geringer als jene in den zum Vergleiche mitgetheilten Beispielen, und erreicht die Abweichung bei dem Aggregate noch nicht das Maximum der bei einzelnen Krystallen beobachteten Abweichung.

Somit hat die erneute Untersuchung des Karlsbader Erbsensteines die alten Angaben über Modification und Structur bestätigt.

In Bezug auf die Bildung des Erbsensteines befriedigt mich jedoch sowohl die Becher'sche als auch die Sorby'sche Erklärung nicht. Der von dem Ersteren herangezogene Vorgang muss nach unserer bisherigen Erfahrung zur Entstehung von radialfaserigen Kugeln führen, was die »Erbsen« ja nicht sind. Der vom Letzteren angenommene Vorgang erklärt wohl die optischen Erscheinungen der »Erbsen«, ist jedoch recht unwahrscheinlich. Hingegen halte ich für sehr beachtenswerth, dass nach den Untersuchungen von Rothpletz²⁾ dem Erbsensteine ähnliche Oolithe unter Vermittelung von Spaltalgen abgeschieden werden. Die gleiche Entstehung ist wohl auch für den Karlsbader Erbsenstein zu vermuthen. Dass sich die letzteren um ein Quarzkörnchen oder dergleichen gebildet haben, widerspricht dieser Vermuthung nicht, da ja nach Rothpletz a. a. O. die gleichfalls von Algen abgesonderten Oolithe der Westküste der Sinaihalbinsel die gleiche Eigenschaft besitzen. Auch geht die Abscheidung des Karlsbader Sprudelsteines in der Gegenwart zum Theil durch Spaltalgen vor sich³⁾. Die

1) Den Aragonit von Bilin habe ich bei einer anderen Untersuchung auf Strontium geprüft und in so hohem Grade strontiumfrei gefunden, dass nur bei sorgfältiger Spectralanalyse überhaupt Strontiumlinien wahrgenommen werden können. Er kann daher als rein gelten. Sein specifisches Gewicht ist nach Kopp 2,933, nach Schröder 2,932 und nach Breithaupt 2,938, im Mittel also 2,934. Die drei ersten Zahlenwerthe sind entnommen aus: H. Schröder, Untersuchungen über die Volumconstitution einiger Mineralien. N. Jahrb. f. Min. etc. 1874, 805.

2) A. Rothpletz, Ueber die Bildung der Oolithe. Botanisches Centralblatt 1892, 51, 265.

3) Cohn, Abh. Ges. für Vaterl. Cultur, Breslau 1862, S. 66, citirt nach Johannes Walther, a. a. O. S. 654.

von den Pflanzen abgeschiedenen »Erbsen« sind möglicher, ja wahrscheinlicher Weise zunächst amorph gewesen, und hat sich aus dem amorphen Zustande, mitbeeinflusst von Verhältnissen, welche durch die Art der Ausscheidung gegeben waren, der vorliegende eigenthümliche krystalline Zustand entwickelt. Diese Annahme lässt auch die Möglichkeit offen, dass die Entwicklung des krystallinischen Zustandes der »Erbsen« bei völlig gleichem Aussehen derselben doch zu verschiedenen krystallinischen Producten geführt hat. Nach den im nächsten Abschnitte zu besprechenden Untersuchungen von Lacroix liegen thatsächlich verschiedene krystalline Ausbildungsweisen vor. Die farblosen Aragonitkryställchen, welche die einzelnen »Erbsen« einhüllen und verbinden, stellen eine spätere anorganogene Ausscheidung dar.

d. Der Ktypeit.

Lacroix¹⁾ hat im Jahre 1898 mitgetheilt, dass die concentrisch-schaligen Massen der Erbsensteine von Karlsbad in Böhmen und von Hammam Meskutin bei Constantine²⁾ nicht, wie bisher angenommen, aus Aragonit bestehen, sondern im Wesentlichen aus einer Modification des Calciumcarbonates, welche von Aragonit und Kalkspath verschieden ist. Diese Modification ist von Lacroix »Ktypeit« genannt werden. Das »Bindemittel« der genannten Erbsensteine, also die »äussere Lage« in der Beschreibung Sorby's, die »Rinde« in der meinigen, besteht auch nach Lacroix aus Aragonit.

Die Beschreibung, welche Lacroix von den optischen Eigenschaften der concentrisch-schaligen Ktypeitkugeln giebt, stimmt genau mit der oben S. 152 gegebenen Beschreibung des Erbsensteines vom specifischen Gewichte des Aragonites überein, auch die Stärke der Doppelbrechung wird zu ca. 0,020 angegeben. Lacroix berücksichtigt jedoch nicht, dass bereits Sorby die optischen Erscheinungen des Erbsensteines vom specifischen Gewichte des Aragonites bei parallelstrahligem polarisirten Lichte ebenso gefunden hatte und dass sich hieraus und der Sorby'schen Deutung dieser Verhältnisse die beobachteten Erscheinungen im convergentstrahligen polarisirten Lichte herleiten lassen. Lacroix hält die von ihm beobachteten Erscheinungen vielmehr für das neue Mineral Ktypeit charakteristisch. Ferner berichtet Lacroix, dass der Ktypeit bei beginnender Rothgluth unter heftigem Decrepitiren in Kalkspath übergeht³⁾. Lacroix lässt es unentschieden, ob der Ktypeit amorph ist und seine Doppelbrechung auf Spannungserschei-

1) A. Lacroix, Sur la Ktypeite, nouvelle forme de carbonate de calcium, differente de la calcite et de l'aragonite. *Compt. rend.* 1898, **126**, 602. Auszug in dieser Zeitschr. 1900, **32**, 634.

2) Dieser Erbsenstein ist näher beschrieben in L. Duparc, Pisolith von Constantine. *Arch. sc. phys. nat. Gen.* 1888 (3), **20**, 537, citirt nach dem Auszug in dieser Zeitschr. 1894, **18**, 528.

3) Dies ist bekanntlich auch eine Eigenschaft des Aragonites. Vergl. S. 149.

nungen zurückgeführt werden muss, oder ob ein krystallinisches Mineral vorliegt. Das spezifische Gewicht der schaligen Gebilde wurde je nach der Menge kleiner Hohlräume und eingewachsener kleiner Aragonitkrystalle zwischen 2,58 und 2,70 gefunden. Es ist demnach das spezifische Gewicht des Ktypeïtes geringer, wie jenes des Kalkspathes und des Aragonites. Ausserdem macht Lacroix darauf aufmerksam, dass im Gegensatze zu den erwähnten Erbsensteinen jene der Quellen von Vichy aus faserigem Aragonit bestehen und dass letztere Erbsensteine denen von Karlsbad ¹⁾ derartig gleichen, »dass man sich fragen kann, ob sie nicht ursprünglich von derselben Substanz gebildet worden sind«.

Die von Lacroix als Eigenschaften des Ktypeïtes aufgeführten optischen Verhältnisse sind daher mit jenen des Erbsensteines aus Aragonit identisch ²⁾. Insbesondere sind auch der positive optische Charakter und die Stärke der Doppelbrechung = ca. 0,020 bei den schaligen Aggregaten des letzteren vorhanden. Sollte der »Ktypeït« wirklich als eine von Aragonit verschiedene Modification existiren, so würden die schaligen Gebilde des Karlsbader Erbsensteines bei gleicher Structur und gleichen optischen Eigenschaften theils (wohl in der Regel) aus Aragonit, theils (wohl ausnahmsweise) aus Ktypeït bestehen. Diese zunächst nicht sehr wahrscheinliche Annahme wird jedoch dadurch wenigstens als möglich erwiesen, dass es eine Calciumcarbonat-modification giebt, deren spezifisches Gewicht = 2,54 ist (vergl. den nächsten Abschnitt). Da Kalkspath und Aragonit in Bezug auf ihre optischen Eigenschaften gewisse Analogien zeigen, so wären ebenfalls analoge Eigenschaften beim Ktypeït nicht auffallend ³⁾. Bei analogen optischen Eigenschaften der einzelnen Krystalle würden Ktypeïtaggregate von der Structur der schaligen Gebilde aus Aragonit optische Eigenschaften besitzen, welche denen der letzterwähnten schaligen Gebilde nahekomen. Ob der Ktypeït lediglich ein porenreicher Aragonit ist oder ein selbständiges Mineral darstellt, müssen erneute Untersuchungen erweisen. Im Falle der Selbständigkeit ist er höchst wahrscheinlich identisch mit der im nächsten Abschnitte beschriebenen Modification.

e. Künstliches Calciumcarbonat mit dem specifischen Gewichte = 2,54. (Versuche 149—151.)

Bei Versuchen über die Krystallisation des Calciumcarbonates habe ich diese Verbindung viermal in einer Modification erhalten, deren specifisches Gewicht geringer als jenes des Kalkspathes ist und auf reine Substanz

1) Vergl. unten die Beschreibung des Karlsbader Erbsensteins von Kelly S. 168.

2) Deshalb ist auch zweifelhaft, ob die von Kelly lediglich optisch bestimmten Vorkommen von Ktypeït zu dieser Modification gehören. Vergl. unten S. 169 Anm. 1.

3) Diese Analogie ist bei der im nächsten Abschnitte beschriebenen Modification, so weit feststellbar, in der That vorhanden. Vergl. unten S. 160.

bezogen 2,54 beträgt. Auf der Naturforscherversammlung zu München habe ich kurz darauf hingewiesen¹⁾. Hier möge die eingehende Mittheilung erfolgen.

Das erste Mal wurde eine Calciumcarbonatausscheidung von der erwähnten Eigenschaft bei dem früher als Versuch 44²⁾ von mir beschriebenen Versuche erhalten. Bei diesem Versuche setzten sich in 750 ccm kohlensäuregesättigtem Wasser $\frac{1}{3}$ Grammäquivalent Calciumchlorid, dem $\frac{1}{30}$ Grammäquivalent Baryumchlorid beigemischt war, mit $\frac{11}{50}$ Grammäquivalent Kaliumbicarbonat durch Diffusion allmählich um. Es entstand hierbei baryumcarbonathaltiger Kalkspath und eine 3,29% Baryumcarbonat enthaltende Modification des Calciumcarbonates, welche in Ermangelung eines besonderen Namens mit »sphärische Aggregate« bezeichnet wurde. Eine selbständige Krystallisation von Baryumcarbonat hatte sich nicht gebildet. Die Kalkspathkrystalle und die sphärischen Aggregate traten in der Weise gesondert auf, dass die letzteren auf einen kleinen Raum beschränkt waren, nämlich auf jenen, der bei Beginn des Versuches mit Kaliumbicarbonatlösung angefüllt war, und dessen nächster Nachbarschaft. Im Allgemeinen fanden sich zwischen den Aggregaten keine Kalkspathkrystalle, nur an der Grenze gegen den ausschliesslich von Kalkspath eingenommenen Raum standen beide Arten von Gebilden in schmäler Zone im Gemenge.

Die sphärischen Aggregate hatten die Form einer Halbkugel, indem sie ausnahmslos in der Weise auf dem Glase aufgewachsen waren, dass die Centren, denen die einzelnen, die Halbkugeln aufbauenden feinen Fasern zustrebten, unmittelbar auf der Oberfläche des Glases lagen. Der Durchmesser der Halbkugeln betrug 0,4—0,8 mm. Im Centrum fand sich meistens eine kleine Höhlung, wohl durch ein Kohlensäurebläschen bedingt, welches den Anstoss zur Ausscheidung gegeben hat. Unverletzt erscheinen die Aggregate weiss. Bei schwacher Rothgluth gehen sie in Kalkspath über. Bereits durch Kochen in Wasser erhöht sich ihr specifisches Gewicht³⁾. Sie sind demnach noch weniger stabil als Aragonit. Das unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit Thoulet'scher Lösung bestimmte specifische Gewicht schwankte zwischen 2,557 und 2,573 und betrug im Mittel 2,564, d. h. bei diesem Gewichte der Lösung vertheilten sich die Aggregate gleichmässig zwischen Oberfläche und Boden der Lösung. Es wurde angenommen, dass die Schwankung des specifischen Gewichtes durch einen etwas

1) Ueber künstlichen Ktypeit. Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu München 1899, 1900. Zweiter Theil, 4. Hälfte, S. 188.

2) Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. Theil I. Diese Zeitschr. 1893, 21, 433, auf S. 462 ff., wo sich eine eingehende Beschreibung der betreffenden Ausscheidungen vorfindet.

3) Durch das Kochen zur Entfernung der Luftblasen war das specifische Gewicht bei vier Bestimmungen auf 2,609, 2,662, 2,634 bez. 2,677 gestiegen. A. a. O. S. 472.

schwankenden Gehalt an Baryum bedingt sei und dass das mittlere specifische Gewicht dem ermittelten Durchschnittsgehalte an Baryum entspreche. Hieraus wurde in der a. a. O. begründeten Weise geschlossen, dass das specifische Gewicht des reinen Calciumcarbonates in der Modification der Aggregate 2,536 betrage. Unter der entgegengesetzten Annahme, dass die Schwankungen im specifischen Gewichte von feinsten Gas- oder Flüssigkeitsporen herrühren, während der Gehalt an Baryumcarbonat constant ist, müsste das Maximum des specifischen Gewichtes als das am wahrscheinlichsten der reinen Substanz zukommende angesehen werden. Dies würde für das baryumcarbonatfreie Calciumcarbonat in der Form der Aggregate nicht ganz 2,545 ergeben. Auf zwei Decimalen abgekürzt, entspricht daher der Werth 2,54 beiden extremen Annahmen. Die Wirklichkeit dürfte zwischen beiden Extremen liegen. Der geringe Betrag der Schwankungen überhaupt (0,046) lässt den Werth 2,54 als ziemlich sicher erscheinen. Für eine Bestimmung des specifischen Gewichtes unter Anwendung von gepulverter Substanz ist leider nicht die genügende Menge vorhanden.

Um die Beständigkeit der Aggregate zu prüfen und möglichen Falles ihre optischen Eigenschaften eingehender als früher zu ermitteln, wurden ca. 50 jener Aggregate, welche vor nunmehr fast zehn Jahren ihrer Mutterlauge entnommen worden waren, in der a. a. O. beschriebenen Weise in Thoulet'sche Lösung vom specifischen Gewichte 2,564 eingebracht. Es zeigte sich, dass sich das specifische Gewicht der Aggregate nicht geändert hatte und dass sie daher im trockenen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind.

Unter dem Mikroskope lassen die Aggregate als Ganzes betrachtet nur erkennen, dass ihre Oberfläche von den Endigungen zahlreicher, zur Kugelfläche senkrechter feiner Fasern gebildet wird. Dünne Splitter sind farblos durchsichtig und zeigen, dass die Aggregate aus Fasern bestehen, deren Dicke höchstens 0,0035, im Allgemeinen 0,004 mm beträgt¹⁾. Die Durchschnittsrichtung der Fasern ist stets radial, im Einzelnen kommen jedoch vielfach Abweichungen vor. Die Splitter zeigen im parallelstrahligen polarisirten Lichte die ihnen als Theile von Sphärolithen zukommenden Theile eines dunklen Kreuzes sehr deutlich, aber unregelmässig ausgebildet. An Splintern und noch sicherer an möglichst einzeln losgelösten Fasern ist zu bemerken, dass ihre Doppelbrechung schwächer ist, als jene von Kalkspath und Aragonit. Die Auslöschungsrichtung ist mehr oder minder der Längsrichtung der Fasern parallel. Bei der ersten Untersuchung kam es mir schliesslich so vor, als ob sie 0°—8° mit der Längsrichtung bilde. Diesmal gewann ich jedoch den Eindruck, dass die nicht genau parallel aus-

4) Die Dickenangabe a. a. O. ist leider durch übersehenen Druckfehler zehnmal zu gross.

löschen Gebilde Verwachsungen von nicht ganz parallelen Fasern darstellen, so dass die Fasern in Wirklichkeit möglicher Weise gerade auslöschten. Die Längsrichtung der Fasern, bez. die ihr parallele oder nahezu parallele Auslöschungsrichtung ist die Richtung der Lichtschwingungen mit dem kleinsten Brechungscoefficienten, was dem Verhalten von Kalkspath und Aragonit entspricht.

Die sphärischen Aggregate ritzen Kalkspath leicht, scheinen jedoch dem Aragonit an Härte etwas nachzustehen.

Ausser den eben wiederum beschriebenen sphärischen Aggregaten habe ich dergleichen Bildungen noch bei drei ferneren, qualitativ einander gleichen Versuchen (449¹⁾, 450, 451) erhalten.

Um eine von Gustav Rose angegebene Darstellung von Aragonit²⁾ zu wiederholen, habe ich seiner Zeit die unter den Nummern 52 bis 54 beschriebenen Versuche³⁾ ausgeführt. Bei denselben, welche a. a. O. eingehend beschrieben worden sind, wurde Calciumcarbonat dadurch gebildet, dass in je zwei Liter Wasser derartige Mengen von Calciumchlorid und Natriumcarbonat zur Umsetzung gelangten, welche 0,4 g (Versuch 52, 0,2 g (53) und 0,5 g (54)⁴⁾ Calciumcarbonat entsprachen.

Diese beiden Reagentien befanden sich zu Beginn der Diffusion als concentrirte Lösungen auf den Böden kleiner Kölbchen, welche in zwei Liter fassende Cylinder vor der Auffüllung mit Wasser hineingestellt worden waren. Es entstand jedoch kein Aragonit, sondern Kalkspath, dessen Krystalle sich ausschliesslich in den Hälsen der ursprünglich das Natriumcarbonat enthaltenden Kölbchen gebildet hatten.

Da Rose a. a. O. nichts über die Darstellung des von ihm angewandten »geglühten« Calciumchlorides mitgetheilt hat, so erschien nicht ausgeschlossen, dass er käufliches, vielleicht mehr oder minder Calciumoxychlorid enthaltendes Calciumchlorid angewendet habe, und dass durch diesen Umstand die besonderen Eigenschaften der von Rose erhaltenen Ausscheidungen bedingt worden seien. Deshalb führte ich gleichzeitig mit den Versuchen 52 bis 54 drei Versuche, 449 bis 451 aus, welche den ersteren bis auf die Anwendung von calciumoxydhaltigem Calciumchlorid genau entsprachen. Da jedoch die Ausscheidungen bei den Versuchen 449 bis 451 völlig von dem verschieden sind, was Rose erhalten hat, so nahm ich

1) Die Nummern dieser Versuche schliessen sich an jene meiner vorigen Veröffentlichung an.

2) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Fortsetzung des dritten Theiles. Monatsberichte d. kgl. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, S. 575. Auch abgedruckt in Pogg. Ann. 1864, **112**, 43.

3) Lösungsgenossen, Theil IV. Diese Zeitschr. 1895, **24**, 378.

4) Vergl. die Druckfehlerberichtigung diese Zeitschr. 1896, **27**, 504.

die Beschreibung dieser Versuche nicht mit in »Lösungsgenossen, Theil IV« auf¹⁾).

Ausführung der Versuche 149 bis 151. Da Calciumoxychlorid durch grössere Mengen Wasser in Calciumchlorid und Calciumhydroxyd zerlegt wird²⁾, so konnte im vorliegenden Falle das Calciumoxychlorid durch ein Gemenge von Calciumchlorid und Calciumhydroxyd ersetzt werden. Dies ermöglichte in einfacher Weise, die Calciumverbindungen in einem bestimmten Verhältnisse anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurden Mengen von Calciumcarbonat, welche den anzuwendenden Mengen von Calciumchlorid bez. -hydroxyd äquivalent waren, in diese Verbindungen übergeführt. Das Aequivalentverhältniss von Chlorid zu Hydroxyd wurde gleich 4 : 4 gewählt. Die Mengen der Reagentien waren, den Versuchen 51 bis 53 entsprechend, bei 149 0,4 g, bei 150 0,2 g und bei 151 0,5 g Calciumcarbonat aequivalent. Die bei den einzelnen Versuchen angewendeten Calciumverbindungen wurden derartig in kleine Kölbchen³⁾ übergeführt, dass zu ihrer Lösung bez. Suspension im Ganzen je 40 ccm Wasser verwendet wurde. In gleiche Kölbchen wurden auch die in je 40 ccm Wasser gelösten Mengen Natriumcarbonat gegeben. Die zusammengehörigen Kölbchen wurden in Cylinder gesetzt, welche zwei Liter fassten, und dann mit möglichst ruhig zulaufendem Wasser gefüllt. Die Cylinder, deren obere Ränder matt geschliffen waren, wurden hierauf ebenfalls vorsichtig mit Wasser gefüllt und mit mattgeschliffenen Glasscheiben bedeckt. Nach 40½ Monaten wurden die Versuche abgebrochen. Die Diffusion war vollkommen beendet.

Die Ausscheidungen. Es hatten sich an drei Orten Ausscheidungen gebildet. In den Hälsen der ursprünglich mit Natriumcarbonat beschickten Kölbchen fand sich eine relativ beträchtliche, schon dem blossen Auge wohl erkennbare Krystallisation von Kalkspathgrundrhomboëdern. In den Hälsen der ursprünglich mit den Calciumverbindungen beschickten Kölbchen hatte sich eine an Masse zurücktretende, für das blosse Auge weniger deutliche Krystallisation gebildet, welcher einige Krystalle auf der Aussenseite des betreffenden Kölbchens von Versuch 150 und zahlreiche Krystalle am gleichen Orte bei Versuch 151 als äusserste Glieder gewissermassen zugehörten. Die Innenseite des Körpers der Kölbchen, bei 151 auch noch der unterste Centimeter des Halses, war mit einem durchscheinenden weissen Häutchen ausgekleidet. Vor der genaueren Betrachtung erweckten diese Häutchen den Anschein, als ob die betreffenden Kölbchen mit einer trüben Flüssigkeit erfüllt wären.

1) Vergl. daselbst S. 384.

2) Vergl. z. B. Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 1886, 2, 4. Abth., 398.

3) In Bezug auf die Dimensionen der Gefässe und alle anderen Einzelheiten stimmen die Versuche 149—151 mit den Versuchen 51—53 vollkommen überein, weshalb hier die betreffenden Angaben weggelassen worden sind.

Die aus Kalkspathgrundrhomboëdern bestehende Krystallisation in den Hälsen der ursprünglich mit Natriumcarbonat beschickten Kölbchen entsprach qualitativ vollkommen der bei den Versuchen 51 bis 53 am gleichen Orte erhaltenen Krystallisation¹⁾. Quantitativ waren sie bei den Versuchen 149 bis 154 etwas spärlicher, als bei den eben erwähnten Versuchen, deren einzige Ausscheidungen sie bildeten.

Die in den Hälsen der ursprünglich mit den Calciumverbindungen beschickten Kölbchen auftretenden Krystallisationen verbreiteten sich daselbst über eine ca. 25 mm breite Zone, welche bei Nr. 149 ca. 10 mm, bei Nr. 150 ca. 2 mm unter der Mündung des Kölbchens sich vorfindet, bei Nr. 154 die Mündung jedoch mit umfasst. Die Massenhaftigkeit und die Grösse der Krystalle erreichen an der oberen Grenze der Zonen ihr Maximum, und werden die Krystalle nach unten kleiner und spärlicher. Die Gesamtmenge der Ausscheidungen in den Hälsen nimmt mit der Menge der Reagentien ein wenig zu, aber keineswegs deren Zunahme proportional, sondern weit geringer. Werden jedoch die Ausscheidungen auf der Aussenseite der betreffenden Kölbchen bei den Versuchen 150 und 154 mit berücksichtigt, dann erscheinen die Mengen der in Rede stehenden Krystallisationen der Menge der Reagentien proportional. Die Maximalgrösse der Krystallkörnchen in den Hälsen ist bei allen drei Versuchen gleich und beträgt 0,6 mm. Die Minimalgrösse dieser Körnchen nimmt jedoch mit wachsender Menge der Reagentien beträchtlich ab und sinkt bei Nr. 149 auf 0,4 mm, bei Nr. 150 auf 0,025 mm und bei Nr. 151 auf 0,005 mm²⁾. Dementsprechend nimmt an den genannten Orten die Anzahl der einzelnen Krystallkörnchen bei wachsender Menge der Reagentien höchst beträchtlich zu. Die auf der Aussenseite der Kölbchen aus verdünnterer Lösung entstandenen Krystallkörnchen schwankten in ihrer Grösse bei beiden in Betracht kommenden Versuchen zwischen 0,4 und 0,4 mm. Mit Hülfe des Mikroskops wurde gefunden, dass die Krystallkörnchen der vorliegenden Ausscheidungen unabhängig von ihrer Grösse ganz überwiegend wenigzählige unregelmässige Aggregate darstellen und nur in sehr zurücktretender Menge einzelne Individuen bilden. Die Formen der Krystalle liessen erkennen, dass sie ausschliesslich aus Kalkspath bestanden. Zur Bestätigung dieser Wahrnehmung wurde eine Probe, welche eine grössere Anzahl von Körnchen aller drei Krystallisationen umfasste, in Thoulet'scher Lösung suspendirt. Bei einem specifischem Gewichte gleich 2,72 schwammen sämtliche Körnchen und bei einem specifischen Gewichte gleich 2,69 sanken sie sämtlich unter.

1) Vergl. diese a. a. O. S. 385.

2) Hiermit stimmt überein, dass grosse Mengen von Reagentien unter den vorliegenden Umständen überhaupt keine mit dem blossen Auge erkennbaren Krystallkörnchen liefern, sondern einen mehrlartigen Niederschlag. Vergl. Lösungsgenossen Theil I, S. 444.

Die Krystalle im Halse des Kölbchens bildeten bei Versuch 149 ausschliesslich die Combination vom Grundrhomboëder mit einem unbestimmbaren steilen negativen Rhomboëder, zu denen bei Versuch 150 einige wenige, bei 151 etwas häufiger reine Grundrhomboëder hinzutraten. Die Krystalle auf den Aussenseiten der Kölbchen der beiden letzteren Versuche stellten überwiegend reine Grundrhomboëder dar, nur selten trat ein steiles negatives Rhomboëder und nur in geringer Entwicklung hinzu.

Die auf den Innenwänden der ursprünglich mit den Calciumverbindungen beschickten Kölbchen entstandenen Häutchen waren auf den Böden am dicksten und wurden nach oben immer dünner. Bei Versuch Nr. 149 löste sich das Häutchen beim Ausschütten des Wassers ab und zerfiel in kleine Fetzen. Bei Nr. 150 geschah dasselbe beim Ausschwenken des Kölbchens mit Wasser, und bei 151 überstand ein Theil des Häutchens das Ausschwenken, ohne sich loszulösen. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die bei den drei Versuchen entstandenen Häutchen die gleiche Beschaffenheit besaßen und sich nur durch ihre Dicke unterschieden. Die Häutchen waren mehrschichtige Anhäufungen von winzigen runden, sehr selten eiförmigen Körnchen, deren Durchmesser sehr gleichmässig 0,001 mm betrug. Im gewöhnlichen Lichte erschienen die Körnchen völlig farblos und liessen keinerlei Structur erkennen. Zwischen gekreuzten Nicols zeigten sie jedoch Polarisationsfarben und, falls sie einzeln liegen oder am Rande eines Fetzens theilweise frei herausragen, mehr oder minder deutlich das schwarze Kreuz der sphärischen Aggregate. Die Bestimmung des Vorzeichens der Doppelbrechung war jedoch nicht möglich. Ihrer chemischen Beschaffenheit nach können diese sphärischen Aggregate, die sich in kalter Salzsäure rasch unter Brausen lösen, nur bez. ganz vorwiegend nur aus Calciumcarbonat bestehen. Dass keine Reste von Calciumhydroxyd mehr vorhanden waren, lehrte die Gleichmässigkeit des Aufbaues der Häutchen aus sphärischen Aggregaten. Wohl aber war denkbar, wenn auch bei den vorliegenden Verhältnissen nicht wahrscheinlich, dass das Calciumcarbonat Krystallwasser gebunden hatte¹⁾, sowie dass es mehr oder minder Natron enthielt²⁾. Da jedoch die Aggregate sowohl durch Kochen in Wasser als auch in Thoulet'scher Lösung nicht in sichtbarer Weise verändert wurden, so ist die Abwesenheit von Krystallwasser erwiesen, sowie im Besonderen

1) G. Rose berichtet a. d. S. 161 Anm. 2 a. O. S. 584 als Ergebniss besonderer Versuche: »Bei der Verdunstung des Kalkwassers bei der gewöhnlichen Temperatur bildet sich also je nach dem Grade der Concentration ein Gemenge von Kalkhydrat und wasserhaltigem kohlensauren Kalk, reiner wasserhaltiger kohlensaurer Kalk oder wasserfreier rhomboëdrischer kohlensaurer Kalk.

2) Das in heisser Sodalösung durch Zusatz von Calciumhydroxyd entstehende Calciumcarbonat enthält eine ca. 5 0/0 seines Gewichtes an Natrium entsprechende Menge Natron, welches nicht durch Wasser ausgezogen werden kann. [Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. (2), 18, 483, citirt nach Gmelin-Kraut, a. a. O. S. 134.]

durch die Unveränderlichkeit in Thoulet'scher Lösung, dass keine Natriumverbindungen zugegen sind, da sowohl Natriumhydroxyd wie auch Natriumcarbonat (und Calciumhydroxyd) Quecksilberoxyd aus der Thoulet'schen Lösung ausgefällt hätten. Die sphärischen Aggregate bestehen daher aus reinem Calciumcarbonat. Eine krystallographische Bestimmung der Modification jener Verbindung war wegen der Beschaffenheit der sphärischen Aggregate unmöglich. Da nun einerseits G. Rose bei jenem Versuche, dem die vorliegenden entsprechen sollten, Aragonit, wenn auch von anderem Habitus, als Ausscheidungsproduct angiebt, und da andererseits der auch aus kugelförmigen Gebilden bestehende Erbsenstein damals (1894) noch als Musterbeispiel eines Aragonitabsatzes galt, so nahm ich an, dass die Häutchen aus Aragonit bestanden, und suchte diese Annahme durch Bestimmung des specifischen Gewichtes zu bestätigen. Zu diesem Zwecke wurden die zu kleinen Fetzchen zerfallenen Häutchen, welche bei den drei Versuchen entstanden waren, wegen ihrer sehr geringen Menge zu einer Probe vereinigt und zunächst zur Entfernung von Luftblasen in Thoulet'scher Lösung gekocht. Dies Verfahren erschien bei der Annahme, dass die Probe aus Aragonit bestehe, unbedenklich. Hierauf wurden die Fetzchen nach dem specifischen Gewichte gesondert. Bei solchen Gewichten der Thoulet'schen Lösung, welche etwas leichter waren wie Aragonit, blieben die Fetzchen jedoch schweben, ebenso bei Gewichten, die etwas leichter waren wie Kalkspath. Dann wurde, bei fortschreitender Verdünnung der Lösung gefunden:

Specifisches Gewicht der Thoulet'schen Lösung	Der bei diesem Gewichte niedersinkende Theil der ur- sprünglich suspendirten Menge in geschätzten Procenten ¹⁾	Bemerkungen
2,574	0	Einige wenige, kaum auffindbare Fetzchen sanken unter
2,550	50	—
2,503	33	—
2,401	8	—
2,396	5	—
2,352	4	Einige wenige, kaum auffindbare Fetzchen schwammen noch auf der Oberfläche der Lösung

Die Substanz der Häutchen zeigt daher grosse Schwankungen im specifischen Gewichte. Derartige Verschiedenheiten finden sich jedoch bei winzigsten künstlichen Krystallen wohl allgemein²⁾. Ein sichtbarer Unterschied zwischen den schwersten und den leichtesten Körperchen konnte mittelst

¹⁾ Ueber die Methode der Schätzung vergl. Lösungsgenossen IV, S. 394.

²⁾ Vergl. z. B. Lösungsgenossen IV, S. 398, und Lösungsgenossen V, diese Zeitschrift 1896, 27, 477 auf S. 493.

des Mikroskopes auch hier nicht aufgefunden werden. Trotz der Schwankungen lässt das specifische Gewicht die Frage nach der Modification entscheiden. Es beweist, dass es sich weder um Aragonit, noch um Kalkspath handelt, vielmehr um ebensolche Aggregate, wie die bei Versuch 44 gefundenen, aus deren specifischem Gewicht für die reine Calciumcarbonat-substanz ein solches gleich 2,54 zu folgern ist. Das zum Theil etwas höhere specifische Gewicht der untersuchten Fetzchen ist dem der Sonderung vorausgegangenen Kochen derselben in Thoulet'scher Lösung zuzuschreiben, da ja die Aggregate von Versuch 44 die Eigenschaft hatten, durch Kochen ihr Gewicht zu erhöhen¹⁾. Zur Erklärung der zum Theil nicht unbeträchtlichen Verringerung des specifischen Gewichtes muss hier wie überhaupt in solchen Fällen angenommen werden, dass sie von feinsten Wasser- und Gasporen, die sich der Beobachtung entziehen, verursacht wird. Der Aufbau der Fetzchen als Verwachsung von sphärischen Aggregaten erhöht noch die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme. Eine Wiederholung der Sonderung ohne vorheriges Kochen der Thoulet'schen Lösung war leider wegen mangelnder Substanz unmöglich. Das zur Sonderung benutzte Material wurde wieder vereinigt und nach entsprechender Reinigung in gleicher Weise, wie bei Versuch 44 a. a. O. beschrieben, 40 Minuten auf schwache Rothgluth erhitzt. Nach Abspülung mit viel Wasser in Thoulet'scher Lösung suspendirt, schwammen beim specifischen Gewichte $s = 2,724$ alle Fetzchen, bei $s = 2,652$ sanken 50 % und bei $s = 2,626$ auch die leichtesten derselben. Dies Verhalten beweist unter Berücksichtigung des bei Versuch 44 a. a. O. Gesagten, dass sich die Substanz der Fetzchen bei schwacher Rothgluth in Kalkspath verwandelt.

f. Der Conchit.

Der Conchit ist als besondere Modification des Calciumcarbonates von Kelly²⁾ hingestellt und benannt worden. Eine zusammenfassende Charakteristik dieser neuen Modification wird folgendermassen gegeben: »Eine neue Form des CaCO_3 , bildet meistens den mineralischen Bestandtheil der Schalen (d. h. der Muschelschalen), daher der Name ($\kappa\acute{o}\gamma\chi\eta$ = Schale) (Kelly

1) Vergl. S. 459 Anm. 3.

2) Agnes Kelly, Ueber Conchit, eine neue Modification des kohlensauren Kalces, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. k. b. Akad. d. Wiss. zu München 1900, 30, 487, und Beiträge zur mineralogischen Kenntniss der Kalkausscheidungen im Thierreich, Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft 1901, 35, 429. Diese beide Abhandlungen werde ich im Folgenden als I und II citiren. Von II ist ein Sonderabdruck als Inauguraldissertation erschienen. Dem Sonderabdrucke fehlt die Beigabe einer in der Zeitschrift vorhandenen Figurentafel, er stimmt aber sonst mit der Zeitschrift wörtlich und in der Seiteneintheilung völlig überein, nur die Hinweise auf die Tafelfiguren und die Erklärung derselben ist weggelassen. Diese Figuren haben vorwiegend zoologisches Interesse und dienen nicht zur Erläuterung der besonderen Eigenschaften des Conchites. In den folgenden Citaten sind die Seitenzahlen der Dissertation angegeben.

1900). Eine Beschreibung seiner Eigenschaften bildet einen der Abschnitte dieser (d. h. der citirten) Abhandlung. In Kürze sollen sie nachstehend aufgezählt werden: Krystallisirt aus Lösungen bei 30—100° C., wahrscheinlich leichter löslich als Calcit, wandelt sich bei ca. 305° C. in Calcit um. Specificisches Gewicht 2,87. Bedeutend härter als Calcit, Spaltbarkeit unsicher, optischer Charakter einaxig negativ; $\epsilon_D = 1,523$, $\omega_D = 1,662$, $\omega - \epsilon = 0,439$ ¹⁾. Es ist sehr beachtungswerth, dass Verfasserin nur faserige Aggregate und winzige Einzelkrystalle von Conchit aufgefunden hat und durchaus kein Material, welches genaue optische Untersuchungen gestattete. Der Conchit umfasst ausschliesslich lang bekannte, theils künstliche, theils natürliche Bildungen, welche bisher zum Aragonit gestellt wurden und zwar

1. den Niederschlag von Calciumcarbonat aus kohlensäurehaltiger Lösung bei Temperaturen über 30°, soweit er nicht aus Kalkspath besteht;
2. den Niederschlag beim Vermischen siedender Lösungen von Calciumchlorid und Natriumcarbonat ²⁾;
3. zahlreiche natürliche Sinter, darunter den Karlsbader Erbsenstein, soweit er nicht von Ktypeit gebildet wird;
4. alle jene Harttheile von Thieren, welche bisher für Aragonitgebilde galten.

Es sei im Folgenden erörtert, ob die Abtrennung dieser Gebilde von Aragonit wirklich gerechtfertigt ist.

1. Als G. Rose ³⁾ die neben Kalkspath bei Temperaturen über 30° aus kohlensäurehaltigen Lösungen auskrystallisirenden nadelförmigen Kryställchen für Aragonit erklärte, gab es noch keine Trennungsmethoden für so winzige Gebilde, und musste sich daher G. Rose lediglich auf den Augenschein verlassen. Doch habe ich diese Bestimmung durch eine Sonderung bestätigt, welche nachweist, dass diese nadelförmigen Gebilde ein specifisches Gewicht $> 2,900$ besitzen ⁴⁾. Ihr specifisches Gewicht ist daher grösser, als Kelly für Conchit angiebt, und zweifle ich nicht, dass diese Bildungen Aragonit darstellen.

2. Die Bestimmung der aragonitähnlichen Niederschläge siedender Lösungen von Calciumchlorid und Alkalicarbonaten als Aragonit hat bereits G. Rose ⁵⁾ durch Ermittlung des specifischen Gewichtes = 2,949 sicher-

1) Kelly, II, 4.

2) I, 488. Vergl. jedoch die folgende Seite.

3) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Anfang des dritten Theiles. Monatsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1860, 365; auch abgedruckt in Pogg. Ann. 1860, **111**, 456.

4) Lösungsgenossen, Theil IV auf S. 379.

5) Ueber die Bildung des Kalkspathes und des Aragonites. Pogg. Ann. 1837, **42**, 353.

gelegt, was Kelly nicht berücksichtigt. Wohl aber berichtet sie in ihrer zweiten Abhandlung auf S. 45: »Dr. H. W. Foote hat freundlichst die Löslichkeit (des Conchites) zu bestimmen versucht und theilte mir mit, dass er kein genug reines Material habe finden können und daher keine gut übereinstimmende und zuverlässige Resultate bekommen hätte. Zwar gaben der Niederschlag von reinem CaCl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder Na_2CO_3 übereinstimmende Resultate, aber die so erhaltenen Werthe stimmten bei den drei verschiedenen Temperaturen genau mit denen von Aragonit. Folglich muss der Niederschlag Aragonit sein und nicht Conchit, wie ich in meinen früheren Mittheilungen über Conchit berichtet habe.«

3. Von Kelly's Angaben in Bezug auf die natürlichen Sinter habe ich jene über den Karlsbader Erbsenstein näher geprüft, da ja hierzu durch den Abschnitt c dieser Abhandlung wesentlich vorgearbeitet war. Die Beschreibung dieses Vorkommens von Kelly lautet: »Aus Karlsbad. Gross-pisolithischer Erbsenstein (viel grösser ausgebildet als jener aus Ktypeit) und dessen Matrix, $s = 2,835$. (Es folgen noch Angaben über zwei anderweitige Sinter.) Alle untersuchten Proben zeigten einaxige negative Axenbilder. Erbsenstein und dessen Matrices erlitten beim Erhitzen eine Umwandlung, die durch das veränderte Aussehen der einzelnen Schichten im Erbsenstein und durch das Herabgehen des specifischen Gewichtes der Matrix von 2,835 auf 2,66 erkannt wurde«¹⁾.

Unter »Matrix« ist hier augenscheinlich die oben im Abschnitt c. mit »Rinde« bezeichnete Masse zu verstehen. Die Umwandlung durch Erhitzen geht sicher in der hier beschriebenen Weise vor sich, was jedoch keinen Unterschied gegen Aragonit bedingt. Die anderen Angaben sind jedoch zu erörtern. Das specifische Gewicht hat Kelly an ausgekochten Stückchen durch Suspension in schweren Lösungen bestimmt²⁾. Seltsamer Weise enthält ihre Abhandlung keinerlei Erwähnung der Thatsache, dass verschiedene Stückchen derselben Probe ein verschiedenes Gewicht zu besitzen pflegen. Das specifische Gewicht = 2,835 ist sicher zu niedrig³⁾; es ist ja sogar niedriger als das von Kelly selbst als normal angenommene Gewicht des Conchites = 2,87. Kelly hat demnach wohl nur ein einziges grosses Stück mit Hohlräumen und eventuell auch Quarzkörnchen geprüft. Sie hätte entweder nach G. Rose das specifische Gewicht des Pulvers untersuchen⁴⁾ oder wenigstens viele kleine Stückchen in die schwere Lösung einbringen müssen. Ferner sollen alle Proben negativ einaxige Axenbilder gezeigt haben. Dass dies die kleinen Kryställchen der »Matrix« gethan haben, dürfte wegen deren

1) II, S. 24.

2) II, S. 48.

3) Das von mir gefundene spec. Gew. siehe oben S. 453.

4) Siehe oben S. 450.

Kleinheit ausgeschlossen sein. Die »Erbsen« aber geben wohl Interferenzfiguren, die einaxigen Axenbildern gleichen, jedoch solche von positiver Art. Sollten die Bilder wirklich negativ gewesen sein, so würden keine »Erbsen« von der üblichen, oben unter b., c. und d. geschilderten Ausbildung vorgelegen haben, sondern radialfaserige Bildungen, was ja nach der oben S. 158 citirten Angabe von Lacroix über den Erbsenstein von Vichy recht wohl möglich ist¹⁾. Eine Schicht aus einem radialfaserigen Aggregat von (einaxigem) Conchit würde nun annähernd ein negativ einaxiges, eine solche aus einem entsprechenden Aragonitaggregat je nach dem bald mehr oder minder vorhandenen, bald mehr oder minder fehlenden Parallelismus der Axen a und b der einzelnen Aragonitfasern ein bald mehr undeutlich zweiaxig, bald mehr undeutlich einaxig erscheinendes Bild geben. Für parallelfaserige Aragonitaggregate gilt diese Beschreibung streng. Kelly giebt zwar »einaxig« an, es lässt sich jedoch zwischen den Zeilen lesen, dass die zweite Möglichkeit verwirklicht war. Sie schreibt in der Einleitung zur Aufzählung der Conchitablagerungen²⁾: »Die Bestimmungen von ϵ und ω sind deshalb sehr wichtig, weil es sich zeigt, dass in dickeren Schliffen von sehr feinfaserigem Aragonit einaxige, negative Axenbilder vorkommen können. Dünnere Schliffe zeigen gewöhnlich schon zweiaxige Axenbilder, doch ist die Möglichkeit einer Verwechselung mit einem einaxigen Axenbilde oft nicht ganz ausgeschlossen. In den folgenden Ablagerungen liessen sich ϵ und ω so genau messen, dass sich das Mineral als Conchit erweist.« Es sind also die Kelly'schen Angaben über ϵ und ω beim Erbsenstein nachzuprüfen. Selbstverständlich kann sich dies bei meinem Handstücke leider nur auf die »Matrix« beziehen, da ja die concentrisch-schalige Masse der »Erbsen« selbst zu trübe hierzu ist.

Da Kelly die Ermittlung von ϵ und ω des Erbsensteines nicht besonders anführt, so ist anzunehmen, dass sie hierzu ihre im Allgemeinen angewandte Methode benutzt hat. Dieselbe bestand darin, dass die Kryställchen in Thoulet'sche Lösung eingebracht und unter Anwendung des Polarisators in bekannter Weise verfahren wurde. Zur Prüfung des Ergebnisses stellte ich wie Kelly³⁾ nach Goldschmidt Lösungen her, deren Brechungscoefficienten ϵ und ω von Conchit (2,523 und 2,662) sowie α und $\frac{\beta + \gamma}{2}$

1) Wenn Kelly II, S. 26 einige Erbsensteine mit einaxigen positiven Axenbildern aufzählt, so stellen dieselben trotzdem, wie oben aus Abschnitt d. hervorgeht, noch nicht mit Nothwendigkeit Ktypeit dar, sondern entsprechen nur der gewöhnlichen Structur des Karlsbader Erbsensteines überhaupt. Es hätte ausserdem noch das specifische Gewicht bestimmt werden müssen.

2) II, S. 24.

3) V. Goldschmidt, Ueber Verwendbarkeit einer Kaliumquecksilberjodidlösung bei mineralog. u. petrogr. Unters. Neues Jahrb. f. Min. etc. 1881, I, 179 auf S. 234.

von Aragonit (2,530¹⁾ und 2,684) entsprachen. Die Brechungscoefficienten der leichtesten und schwersten dieser Lösungen wurden zur Controle mittelst der Minimumablenkung im Hohlprisma bei Natriumlicht bestimmt und alle drei Decimalen mit dem beabsichtigten Betrage übereinstimmend gefunden. Um einen Einblick in die Dispersionsverhältnisse zu erhalten, wurden die Differenzen ($\mathfrak{D}$) der Brechungscoefficienten der Fraunhofer'schen Linien B und F für Kalkspath, Aragonit und Thoulet'scher Lösung den vorhandenen Tabellen entnommen²⁾. B und F sind die von einander entferntesten Linien, deren Exponenten bei allen drei Substanzen vorliegen. Es fand sich bei Kalkspath $\mathfrak{D}_\epsilon = 0,007$, $\mathfrak{D}_\omega = 0,045$, bei Aragonit $\mathfrak{D}_\alpha = 0,008$, $\mathfrak{D}_\beta = 0,045$, $\mathfrak{D}_\gamma = 0,044$. Es sind daher die entsprechenden Werthe beider Modificationen ähnlich und ist für den etwa von beiden verschiedenen Conchit Entsprechendes anzunehmen. Die Brechungscoefficienten jener daraufhin untersuchten Thoulet'schen Lösung, welche den Werthen für ϵ und α nahe kommen, ergeben $\mathfrak{D} = 0,033$, und die Coefficienten jener daraufhin untersuchten Thoulet'schen Lösung, welche den Werthen für ω , β und γ nahe kommen, $\mathfrak{D} = 0,066$. Es ist also in beiden Fällen die Dispersion der Thoulet'schen Lösung viermal so gross, als jene des Calciumcarbonates für den entsprechenden Strahl. Der absolute Mehrbetrag der Dispersion der Lösung ist bei den stärker brechenden Lösungen ungefähr doppelt so gross, wie bei den schwächer brechenden Lösungen. In Folge dessen ist bei den letzteren eine grössere Annäherung ans Unsichtbarwerden der Kryställchen zu erwarten, als bei den ersteren. Dazu kommt noch beim Aragonit, dass der Coefficient der $\frac{\beta + \gamma}{2}$ entsprechenden Lösung β sowohl wie γ nahe kommt, aber keinem dieser Coefficienten genau entspricht.

Als Vorstudie wurden wohl bestimmbare, frei entwickelte Aragonitkryställchen (von Ischia) mit Dimensionen von $\frac{1}{4}$ —2 mm in den Lösungen bei 50facher Vergrösserung besichtigt. In den Lösungen mit den Coefficienten ϵ und α verschwanden bei gehöriger Lage der Krystalle ihre Kanten merklich, doch blieben die Krystalle in Folge von Färbungen, welche die Dispersion hervorrief, gut sichtbar. Sehr deutlich liess sich wahrnehmen, dass von verschieden dicken Krystallen die dünneren, in die gehörige Lage gebracht, am meisten von der Sichtbarkeit einbüssten. Aus diesem Grunde konnte bei der wechselnden Grösse der Kryställchen kein Urtheil gefällt werden, ob wirklich, wie vorauszusetzen, der Aragonit in der Lösung mit dem Coefficienten α etwas weniger deutlich sichtbar war, als in der Lösung

1) II, S. 4 Zeile 43 v. o. heisst es aus Versehen 2,5331.

2) Der Kalkspath nach Rudberg, Untersuchungen über die Brechung des farbigen Lichtes etc. Pogg. Ann. 1828, **14**, 45, auf S. 54; Aragonit nach Demselben, Pogg. Ann. 1829, **17**, 1 auf S. 46; die Thoulet'sche Lösung nach Goldschmidt, a. a. O. S. 233.

mit dem Coëfficienten ϵ . In den Lösungen, deren Coëfficienten ω und $\frac{\beta + \gamma}{2}$ entsprechen, nahm zwar das »Relief« der in gehörige Lage gebrachten Krystalle sehr merklich ab, aber es blieben die Kanten in beiden Lösungen, also auch aus dem bereits erwähnten Grunde in der Lösung $\frac{\beta + \gamma}{2}$, als dunkle Linien sichtbar. Ferner stellten sich beträchtliche Färbungen durch die Dispersion ein, welche die Sichtbarkeit noch bedeutend erhöhten. Die letzteren Färbungen nahmen bei sich verringernder Dicke der Krystalle ab. Auch hier konnte nicht bemerkt werden, dass die Lösung $\frac{\beta + \gamma}{2}$ der Lichtbrechung in den Krystallen näher kam, als die Lösung ω .

Die winzigen Kryställchen von der Rinde des Erbsensteines¹⁾, wegen deren Untersuchung ja diese Vorbereitungen getroffen worden waren, zeigten bei 420facher Vergrößerung folgende Erscheinungen: In den beiden Lösungen mit der schwächeren Lichtbrechung verschwanden sie, falls das Mikroskop auf sie im Maximum ihrer Deutlichkeit eingestellt und in dieser Stellung belassen wurde, während die Krystalle in die gehörige Lage gebracht wurden, vollkommen. Wenn jedoch während der Drehung des Objectisches das Mikroskop immer wieder von Neuem auf die immer schwächer sichtbar werdenden Kryställchen eingestellt wurde, so blieben sie auch in der Lage, in welcher sie mit einer der beiden Lösungen gleichen Coëfficienten haben mussten, in beiden Lösungen durch eine kleine Farbenverschiedenheit soeben sichtbar, besonders bei Betrachtung mit ausgeruhtem Auge. Einen Unterschied der Erscheinungen in beiden Lösungen konnte ich nicht wahrnehmen. In den Lösungen mit den Coëfficienten $= \omega$ und $\frac{\beta + \gamma}{2}$ blieben die kleinen Kryställchen auch dann, allerdings mit wenig Relief, deutlich sichtbar, wenn das Mikroskop auf sie beim Maximum ihrer Deutlichkeit eingestellt und unter Belassen bei dieser Einstellung die Krystalle in die Lage des Sichtbarkeitsminimums gebracht worden waren. Bei der Einstellung des Mikroskopes auf die Kryställchen in ihrer letzteren Lage waren sie scharf umgrenzt sichtbar, und war hierbei deutlich wahrzunehmen, dass die Umrisse der Kryställchen in der ω -Lösung etwas schärfer hervortreten als in der $\frac{\beta + \gamma}{2}$ -Lösung. Der letztere Brechungscoëfficient kommt daher den vorliegenden Verhältnissen näher, als ω . Somit ergeben auch die Beobachtungen in Thoulet'scher Lösung mit bestimmten Brechungscoëfficienten keinerlei Anlass, die Zugehörigkeit der Prismen der Rindensubstanz des Erbsensteines zum Aragonit zu bezweifeln, und enthalten die

1. Ihre Dimensionen vergl. oben S. 453.

Kelly'schen Darlegungen überhaupt keinen zuverlässigen Einwand gegen die früheren Bestimmungen des Karlsbader Erbsenstein.

4. Es erübrigt nur noch, die Selbständigkeit jenes Conchites zu beurtheilen, der am Aufbau von Harttheilen von Thieren theilnimmt. Wenn auch die früheren Untersuchungen, insbesondere jene von G. Rose¹⁾ und Sorby²⁾, es unwahrscheinlich machen, dass die betreffenden Harttheile nicht Aragonit sind, so lässt doch zweierlei eine Stichprobe nicht ganz überflüssig erscheinen. Die Löslichkeit von Muschelschalen von höherem specifischen Gewichte als Kalkspath ist, wie ich an anderem Orte näher berichten werde, von jener des Aragonites wenigstens scheinbar etwas verschieden³⁾, und ferner haben beide genannte Autoren die Substanz der Muschelschalen bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes zur Vertreibung der Luftblasen gekocht, was sehr labile Modificationen bereits beeinflussen kann, wie das Beispiel des Calciumcarbonates mit dem specifischen Gewichte 2,54 zeigt (vergl. S. 159).

Zur Untersuchung habe ich die Schalen von *Cardium edule* L. ausgewählt, weil Kelly über diese Muschel besonders eingehende Angaben macht.

Kelly giebt an, dass in der Schale von *Cardium edule* ausser Calciumcarbonat und organischer Substanz nichts anderes nachweisbar vorhanden sei, höchstens sehr zweifelhafte Spuren von Chlorid. Das Calciumcarbonat betrage 97,08%, der Rest von 2,92% sei organische Substanz und vielleicht auch etwas Wasser⁴⁾. Für die organische Substanz der kalkigen Harttheile der Organismen wurde das specifische Gewicht 1,35 als Durchschnittswerth ermittelt⁵⁾. »Bei 13 sorgfältigen Bestimmungen des specifischen Gewichtes von verschiedenen Exemplaren der Species *Cardium edule*, alle von gleichem Fundorte, ergaben sich Resultate von 2,790—2,821«⁶⁾. Unter der Annahme des letzteren Werthes als des wahrscheinlich richtigen und unter Berücksichtigung der organischen Substanz wird 2,866 als das wahre specifische Gewicht des Calciumcarbonates der *Cardium*-Schalen berechnet⁷⁾. In einer tabellarischen Uebersicht wird das specifische Gewicht der Schalen zu 2,845 angegeben⁸⁾. »Axenbilder waren besonders leicht in Tangentialdünnschliffen in den inneren Schichten aller Muscheln zu finden.

1) Gustav Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Zweite Abhandlung. Abh. d. kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1858, 63.

2) a. a. O. S. 58 ff.

3) Als Beispiel habe ich die Löslichkeit der Schalen von *Cardium edule* untersucht.

4) II, S. 10 und S. 12.

5) II, S. 19. 6) II, S. 45.

7) II, S. 19. »Das specifische Gewicht von Conchit würde aus *Cyrena* berechnet = 2,874 sein, aus *Cardium* 2,866. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist selbst der Werth 2,874 eher unter als über dem specifischen Gewichte des Conchits.«

8) II, S. 47.

Viele waren genau einaxig, einige aber schwach zweiaxig . . .¹⁾ Der Brechungsexponent ε , aber nicht auch ω , wurde mittelst eines Totalreflectometers bestimmt und hierbei $\varepsilon = 1,524$ gefunden²⁾. Schliesslich wird noch in der erwähnten tabellarischen Uebersicht ausgeführt: » $\varepsilon = 1,523$, $\omega = 1,662$. Zwillingslamellirung keine. Beim Erhitzen auf 400° verändert, $s = 2,71$.« Abgesehen von den letzteren Angaben, die auch für Aragonit zutreffen, bez., was die Zwillingslamellirung betrifft, zutreffen können, sind die übrigen einer Nachprüfung zu unterwerfen.

Herr Prof. Ehrenbaum an der Königlichen Biologischen Anstalt zu Helgoland hat die Freundlichkeit gehabt, mir eine grössere Menge von *Cardium edule* zukommen zu lassen, wofür ich ihm ergebenst danke. Die Muscheln sind für diese Untersuchung bei Amrum dem Meere entnommen worden. Nach ihrem Empfang wurden sogleich unter Benutzung eines Messers und eines zugespitzten Hölzchens alle Weichtheile von den Schalen abgetrennt und die letzteren wiederholt mit viel Wasser ausgelaugt. Dann wurden, um eine sonst etwa mögliche Umkrystallisirung auszuschliessen, die Schalen eine Woche über Schwefelsäure getrocknet. 400 g dieser Schalen wurden zerrieben und gebeutelt. Das so erhaltene Pulver wurde durch Schütteln innig gemengt. Wenn nicht anders angegeben, sind die folgenden Bestimmungen mit Proben von diesem Pulver ausgeführt worden.

Um eine Stichprobe auf Kelly's Angabe, dass die Schalen nur aus Calciumcarbonat und organischer Substanz bestehen, auszuführen, wurde eine grössere Substanzmenge auf einen Magnesiumgehalt quantitativ untersucht und 0,04 % *MgO* aufgefunden, also in Uebereinstimmung mit Kelly's Angaben eine verschwindend kleine Menge. Es kann daher das Calciumcarbonat als wesentlich rein angesehen werden.

Beim Trocknen bei 105° erlitt die über Schwefelsäure getrocknete Substanz der Schalen einen Gewichtsverlust von 0,69 %. Die auf diese Weise getrocknete Substanz ergab beim Glühen über dem Gebläse einen Rückstand von 55,48 %. Wird mit für den vorliegenden Zweck genügender Annäherung angenommen, der Rückstand sei reiner Kalk, so ergibt sich, dass die bei 105° getrocknete Substanz der Schalen 98,53 % Calciumcarbonat und somit 1,47 % organische Substanz enthält. Der Unterschied gegen Kelly's Ergebniss rührt daher, dass Kelly lufttrockene und nicht bei 105° getrocknete Substanz untersucht hat.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde sowohl zur unmittelbaren Nachprüfung der Angaben Kelly's eine ca. 2,5 g schwere Klappe als auch zur Ermittlung eines zuverlässigen Werthes eine entsprechende Menge des erwähnten Pulvers verwendet. Wie sowohl G. Rose

1) II, S. 45.

2) II, S. 24.

(a. a. O.) als auch Sorby (a. a. O.) mit Recht nachdrücklich betont haben, vermag bei feinen porösen Substanzen nur die Untersuchung von Pulver ein genügendes Ergebniss zu liefern. Eine Erwärmung der Schalensubstanz vor ihrer Wägung in Wasser wurde, wie bereits oben bemerkt, vermieden, da eine solche ja eventuell Conchit in Aragonit hätte verwandeln können.

Die Klappe wurde zunächst in einem Becherglase mit Wasser bedeckt und in einem sog. Exsiccator der Einwirkung der Verdünnung der Luft ausgesetzt. Hier bedeckte sie sich mit sehr zahlreichen Luftblasen. Nach eintägiger Einwirkung wurden die Luftblasen mit einem Pinsel entfernt und dann von Neuem die Luft möglichst verdünnt, wobei wiederum Luftbläschen erschienen. Bei der fünften und sechsten Wiederholung des Verfahrens waren neue Luftbläschen nicht mehr sichtbar. Dann wurde die Klappe unter Wasser in einem Platintiegel gewogen und schliesslich in dem Platintiegel bei 105° getrocknet und wieder gewogen. Wegen der grossen Reibung des Platintiegels im Wasser konnten nur die ganzen Milligramme bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers bei der Wägung ergab sich das specifische Gewicht der Klappe (einschliesslich ihrer organischen Substanz) zu 2,865. Bereits dieser Werth ist selbst unter Berücksichtigung des etwas geringeren Feuchtigkeitsgehaltes der Klappe etwas höher, wie die von Kelly gefundenen.

Das Pulver, welches zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verwendet werden sollte, wurde in ein halb mit Wasser gefülltes Becherglas geschüttet und mit der Klappe zugleich der Einwirkung der Luftverdünnung ausgesetzt. Bei jedem Oeffnen des Exsiccators wurde das Wasser mit dem Pulver heftig umgerührt. Die anfangs in grösserer Menge auf dem Wasser schwimmenden Pulverstäubchen und Luftbläschen verschwanden allmählich bis auf einen sehr kleinen Rest, welcher durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, der das Becherglas, ohne das Pulver auf dem Boden zu bewegen, zum Ueberlaufen brachte, entfernt wurde. Dann wurde das Pulver in Anlehnung an ein von G. Rose¹⁾ angegebenes Verfahren in einem Platintiegel unter Wasser gewogen, unter Belassung in diesem Tiegel im Abdampfschranke vom Wasser befreit und schliesslich bei 105° getrocknet und wieder gewogen. Unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers bei der Wägung ergab sich das specifische Gewicht des Pulvers zu 2,906. Dieser Werth ergibt unter Einsetzung der eben mitgetheilten Zahlen für die Menge der organischen Substanz (Vater) und für ihr spec. Gew. (Kelly) ein specifisches Gewicht für das Calciumcarbonat der Schale = 2,930.

Da nun das specifische Gewicht des reinen Aragonits 2,934²⁾ beträgt,

1) G. Rose, Ueber Schaumkalk als Pseudomorphose von Aragonit. Pogg. Ann. 4856, 97, 461, auf S. 466.

2) Vergl. oben S. 456 Anm. 4.

so beweist unter den vorliegenden Umständen der für das Calciumcarbonat der Schale von *Cardium edule* gefundene Werth von 2,930, dass deren Calciumcarbonat das specifische Gewicht des Aragonits besitzt. Abgesehen von dem eigenartigen Verhalten der Kalifeldspathssubstanz gilt ausnahmslos, dass verschiedene Modificationen derselben Substanz auch verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. Daher halte ich wegen der Gleichheit der specifischen Gewichte nunmehr auch den organogenen Conchit sicher identisch mit dem Aragonit.

Die Möglichkeit, unter bestimmten Verhältnissen Axenbilder zu liefern, wird für die einzelnen Harttheile durch deren Structur bedingt. Die Structur der Schale von *Cardium edule* hat Ehrenbaum¹⁾ sehr eingehend beschrieben. Sie ist sehr complicirt. Thiele²⁾ vertritt eine von jener Ehrenbaum's etwas abweichende Auffassung über den Bau dieser Schale, ohne jedoch die Richtigkeit der vom Letztgenannten unmittelbar beobachteten Verhältnisse in Zweifel zu ziehen. Aus der Schilderung von Ehrenbaum sei Folgendes³⁾ herausgehoben: »Eine wirkliche lamelläre Gliederung parallel der Oberfläche, wie sie z. B. die Perlmutter zeigt, tritt . . . wenig hervor, obwohl sie niemals fehlt. . . . Aber die feine Streifung, in der sich diese Lamellen präsentiren, ist . . . gar nicht im Zusammenhang mit den . . . allgemeinen Structurverhältnissen der Schale und scheint besonders bei *Cardium* das Hauptblättersystem rücksichtslos zu durchsetzen.« Die feine Streifung wird durch einen Aufbau aus Fasern bedingt. Mir ist es nicht gelungen, an zwei Quer- und fünf Tangentialschliffen derartige Fasern zu beobachten, welche mit Sicherheit als krystallographisch einheitlich angesprochen werden konnten. Selbst Fasern, welche an manchen Stellen der Schliffiränder scheinbar vollkommen isolirt aus dem Schliffe herausragten, verhielten sich in polarisirtem Lichte, insbesondere deutlich bei Anwendung des Gypsblättchens von Roth I. Ordnung, derartig, dass sie ersichtlich keine krystallographisch einheitliche und gleichmässige Gebilde sind, und somit auch wohl noch nicht die eigentlichen Elemente des Aufbaues der Kalkschale darstellen. Bei einem solchen Bau ist bei *Cardium* im Gegensatz zu manchen anderen Muscheln in Tangentialschliffen von der Innenseite der Schale kein Axenbild zu erwarten. In der That liessen von den fünf dergleichen bereits eben erwähnten Schliffen vier keine Spur von Axenbildern erkennen, und ein Schliff zeigte verschwommene

1) Ernst Ehrenbaum, Untersuchungen über die Structur und Bildung der Schale der in der Kieler Bucht häufig vorkommenden Muscheln. (Von der philos. Facultät in Kiel mit dem Schass'i'schen Preise gekrönte Arbeit.) Zeitschr. f. wiss. Zoologie 1884, 41. Auch als Inaugural-Dissertation erschienen.

2) Johannes Thiele, Beiträge zur Kenntniss der Mollusken. II. Ueber die Molluskenschale. Zeitschr. f. wiss. Zoologie 1893, 55, 220, auf S. 244.

3) Dissertation S. 27.

dunkle Linien, welche die verschiedensten Entstehungsursachen haben können, und einem geschlossenen Kreuze, wie sie ein einaxiges Axenbild erfordert, auch nicht annähernd gleichen.

Zur Prüfung der Angaben über die Brechungscoefficienten wurden Proben von gepulverten *Codium edule*-Schalen in die vier unter 3. erwähnten Thoulet'schen Lösungen mit bestimmten Brechungscoefficienten eingebettet. Da die winzigsten Fäserchen am ehesten einheitlich sein konnten, wurde bei 500facher Vergrößerung beobachtet. In allen vier Lösungen zeigten die Bruchstückchen wohl Schwankungen im Relief, allein selbst die feinsten Fäserchen wurden in keiner der vier Lösungen bis zu dem Grade schwer sichtbar, wie das oben unter 3. für die Aragonitprismen der Rinde des Erbsensteines, eingebettet in die schwächer brechenden Lösungen, geschildert worden ist. Dieser Befund beweist, dass im vorliegenden Falle mit der in Rede stehenden Methode keine Abweichung des Conchits von Aragonit nachgewiesen werden kann. Es ist hierbei bedeutungslos, in wie weit die feinsten thatsächlich losgelösten Fäserchen bez. faserförmigen Bruchstückchen nicht in gleichem Maasse wie die erwähnten Aragonitprismen an Sichtbarkeit verlieren, weil sie, wenn schon nur aus Calciumcarbonat bestehend, nicht krystallographisch einheitlich sind, oder weil sie theilweise aus organischer Substanz bestehen, indem z. B. etwa die letztere die einzelnen feinsten Prismen einhüllt. Dass eine angeschliffene Schale von *Cardium edule* auf dem Totalreflectometer einen so genauen Werth $\varepsilon = 1,524$ ergibt, dass mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ε sei nicht $= 1,530 = \alpha$ des Aragonites, erscheint nach der Structur der Schale völlig ausgeschlossen.

Es erweisen sich daher Kelly's Angaben über die Schale von *Cardium edule* ebensowenig stichhaltig für die Existenz einer besonderen Modification »Conchit«, wie die anderen nachgeprüften Angaben. Dass kohlen-saures Wasser in Berührung mit *Cardium edule*-Schalen eine etwas concentrirtere Calciumcarbonatlösung bildet, wie unter sonst gleichen Umständen in Berührung mit minerogenem Aragonit, muss demnach von einer anderen Ursache bedingt werden, als von der Verschiedenheit der Modification.

Unter dem Titel »Beiträge zur Kenntniss des Erbsensteines von Karlsbad« hatte ich bereits eine die Selbständigkeit des Conchites bestreitende Abhandlung¹⁾ an die Redaction dieser Zeitschrift eingesandt, als die Notiz

1) Bei Abfassung dieser »Beiträge« war mir, wie auch Brauns, nur die oben unter I. bezeichnete Abhandlung von Kelly bekannt, während ich II. erst später kennen lernte. Die Wichtigkeit, welche Kelly in II. für die Bestimmung von ε und ω des Conchites in Anspruch nimmt, veranlasste mich, diese Bestimmung nachzuprüfen und die »Beiträge« dementsprechend zu erweitern. In der Folge nahmen hierbei die »Beiträge« die vorliegende Ueberschrift und Form an.

von R. Brauns »Ueber das Verhältniss von Conchit und Aragonit¹⁾« erschien. Brauns weist auf die Geringfügigkeit des Unterschiedes der für den Conchit angegebenen Eigenschaften von denen des Aragonites hin. In Bezug auf die Angabe Kelly's, dass der Conchit bereits bei 305° in Kalkspath übergehe, während hierzu beim Aragonit 405° erforderlich²⁾ sei, bemerkt Brauns: »Die Temperatur, bei der Aragonit und Conchit in Kalkspath übergehen, liegt zwischen 300° und 400°, dass sie bei beiden nicht genau übereinstimmt, ist ohne Bedeutung und erklärt sich daraus, dass sie als monotrope Körper eine bestimmte Umwandlungstemperatur überhaupt nicht besitzen.« Nachdem Brauns noch mit Recht besonders darauf aufmerksam gemacht hat, dass die Brechungsverhältnisse des Conchites, welche auf Ansuchen der Verfasserin Herr Dr. Melczer mit dem Krystallrefractometer bestimmt hat³⁾, nicht auf einen optisch einaxigen, sondern auf einen optisch zweiaxigen Körper mit den Eigenschaften des Aragonits hinweisen, schliesst die Notiz mit den Worten: »Nach allem scheint mir die Identität von Conchit und Aragonit nicht zu bezweifeln.« Somit führen die Erwägungen von Brauns in gleicher Weise wie die Prüfung von Angaben Kelly's zu dem Ergebnisse, dass der Conchit vom Aragonit nicht verschieden ist, sondern faserige und sonstwie undeutlich krystallisirte Vorkommen desselben umfasst.

g. Ergebnisse.

1. Die Bestimmung des Karlsbader Erbsensteines als Aragonit von Berzelius, G. Rose und Sorby ist mindestens für eine Reihe von Handstücken dieses Vorkommens zutreffend. Das Gleiche gilt, eventuell in grösserem Umfange, für die Beschreibung der eigenthümlichen Mikrostruktur jenes Erbsensteines von Sorby (S. 149 bis S. 157).

2. Die bisherigen Versuche, die Bildung des Karlsbader Erbsensteines zu erklären, sind ungenügend. Es drängt sich vielmehr die Vermuthung auf, dass die concentrisch-schaligen erbsenförmigen Gebilde erst später krystallin gewordene, ursprünglich amorphe, organogene Ausscheidungen darstellen. Dies würde auch ihre Verschiedenheiten bei gleichem Aussehen erklärlich erscheinen lassen. Die winzigen Aragonitprismen, welche die erbsenförmigen Gebilde umhüllen und zu einem festen Gestein verbinden, sind hingegen eine nach der Ablagerung der »Erbsen« entstandene mine-rogene Bildung (S. 156).

3. Die von Lacroix für den Ktypeit angegebenen Eigenschaften: Positives einaxiges Axenbild, Doppelbrechung = ca. 0,020, spec. Gewicht

¹⁾ Centralblatt für Mineralogie etc. 1904, Nr. 5, S. 134.

²⁾ I, S. 189; II, S. 16 und 17.

³⁾ I, S. 190; II, S. 21.

= 2,58 bis 2,70 treffen, mit Ausnahme des specifischen Gewichtes, auch für jene Aggregate von Aragonit zu, welche die concentrisch-schaligen Theile des Karlsbader Erbsensteines zusammensetzen (S. 157 bis S. 158). Ob unter diesen Umständen der Ktypeit lediglich ein porenreicher Aragonit ist, oder ein selbständiges Mineral darstellt, müssen erneute Untersuchungen erweisen. Im Falle der Selbständigkeit ist er höchst wahrscheinlich identisch mit der unter 4. erwähnten Modification (S. 158).

4. Unter den künstlichen Ausscheidungen von Calciumcarbonat giebt es eine Modification mit dem spec. Gewichte = 2,54. Sie ist bisher bei vier Krystallisationsversuchen in Form von radialfaserigen Aggregaten beobachtet worden. Eine Richtung, welche der Faseraxe völlig oder nahezu parallel läuft, ist die Schwingungsrichtung der Strahlen mit dem kleinsten Brechungscoëfficienten, was den optischen Verhältnissen von Calcit und Aragonit analog ist. Die Härte ist 3,5—4. Bereits durch Liegen im kochenden Wasser geht diese Modification allmählich in eine specifische schwerere über (S. 158 bis 166).

5. Die von Kelly aufgestellte Modification »Conchit« ist, wie auch Brauns urtheilt, von Aragonit nicht verschieden und umfasst faserige und sonstwie undeutlich krystallisirte Vorkommen dieses Minerals (S. 166 bis S. 177).