Die Entwässerungsprodukte des Gipses.

Von

R. GRENGG.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Anläßlich einer Studie über Verwitterungsfiguren am Gips¹ wurden die bei der Entwässerung dieses Minerals entstehenden Produkte genauer mikroskopisch untersucht und dabei Ergebnisse erhalten, die einer gesonderten und ausführlichen Beschreibung wert erschienen. — Im folgenden sollen Halbhydrat, leicht löslicher Anhydrit, schwer löslicher Anhydrit, sowie die bei verschiedenen hohen Temperaturen aus Gips erhaltenen Substanzen so charakterisiert werden, daß sie in einem Handelsprodukt unschwer und ohne viel Zeiterfordernis erkannt werden können. Außerdem ist der Zusammenhang zwischen Brenntemperatur und den Eigenschaften des dabei erhaltenen Materials auf Grund mikroskopischer und einfacher mikrochemischer Untersuchungen nach Möglichkeit festgelegt worden. Die einschlägige sehr umfangreiche Literatur, die nicht arm an Widersprüchen² ist, wurde entsprechend berücksichtigt, doch nur die wichtigsten Arbeiten im folgenden besonders angeführt. Da vorliegende Untersuchungen mit nur geringen Quantitäten von Material, wie es eben bei vorwiegend mikroskopischen Untersuchungen nicht anders notwendig ist, ausgeführt sind, wurde, um reine Zufälligkeiten aus der Beobachtungsreihe auszuschließen, jeder Versuch mehrmals zur Kontrolle wiederholt. Bei der mikroskopischen Prüfung sind die bei petrographischen Untersuchungen verwendeten Methoden³ zweckentsprechend angewendet worden.

¹ Wird demnächst in der Zeitschr. f. Kristallographie erscheinen.

² Vgl. die ausführliche Zusammenstellung in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. II, 2, 227.

³ Vgl. diesbezüglich Rosenbusch und Wülfing, Mikroskop. Physiographie, Bd. I, 1. H. Stuttgart 1905.

A. Das Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

1. Literaturübersicht.

Halbhydrat ist der hauptsächlichste Bestandteil des sog. Stuckgipses. Historisches und ältere chemische Erkenntnisse über dieses Mörtelmaterial sind in der Arbeit von H. MENDHEIM¹ angegeben. JOHNSTON² bestimmte den Absatz eines bei 2 Atm. Druck arbeitenden Dampfkessels als Halbhydrat. HOPPE-SEYLER³ erhielt auf ähnliche Weise durch Erhitzen von Gips in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140° seidenglänzende Nadelchen von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Nach LE CHATELIER⁴ gibt es beim Erhitzen des Gipses zwei Stillstandszeiten, die eine zwischen 120—130°; die andere zwischen 160—170°. Bei der ersteren wird er zu Halbhydrat, bei der zweiten zu wasserfreiem CaSO_4 . VAN'T HOFF⁵ und seine Mitarbeiter beschäftigten sich in neuerer Zeit mit den Entwässerungsprodukten des Gipses. Sie stellten das Halbhydrat durch längeres Digerieren in der Wärme aus präzip. Gips mit konz. HNO_3 in kleinen Kriställchen dar; desgleichen durch Erhitzen von präzip. Gips in halbgesättigter NaCl-Lösung. Auch bereits ROSE⁶ erhielt das Halbhydrat bei Verwendung von NaCl-Lösung. In den VAN'T HOFFSchen Arbeiten wird der Siedepunkt des Gipses mit 101.5° bestimmt; es ist dies jene Temperatur, bei der seine Kristallwassertension 1 Atm. erreicht. Der Schmelzpunkt des Gipses unter Umwandlung in Halbhydrat im geschlossenen Gefäß (970 mm Druck) liegt bei 107°; durch Verzögerungserscheinungen entwässert er aber beim sogenannten Gipskochen gewöhnlich erst bei 120—130°. In konz. NaCl-Lösung kann bei + 76° C bereits die Umwandlung von Gips in Halb-

¹ Untersuchungen über Gips. Dissertation. München 1906.

² Über eine neue Verbindung von schwefelsaurem Kalk mit Wasser. Phil. Mag. 1838. Auszug: *Journ. prakt. Chem.* 16 (1839), 100.

³ Über das Verhalten des Gipses bei höherer Temperatur usw. *Pogg. Ann.* 127 (1866), 161.

⁴ Sur la cuisson du plâtre. *Compt. rend.* 96 (1883), 1668.

⁵ *Sitzber. Berliner Akad.* 1900, 559 ff., 1901, 570 ff. u. 1140 ff., 1903, 249 ff. Zusammenfassung in Gips und Anhydrit, J. H. VAN'T HOFF, E. F. ARMSTRONG, W. HINRICHSSEN, F. WEIGERT und G. JUST; *Zeitschr. phys. Chem.* 45 (1903), 256 ff. Eine ausführliche Übersicht über die Literatur dieses Gegenstandes findet sich bei VATER, Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrits. *Sitzber. Berliner Akad.* 1900, 269.

⁶ Über die Bildung des mit dem Steinsalz vorkommenden Anhydrits. *Pogg. Ann.* 145 (1872), 177.

hydrat erfolgen, bei Verwendung von konz. MgCl_2 -Lösung sogar schon bei $+11^\circ\text{C}$.

Weitere Arbeiten über Gips und seine Brennprodukte sind seither unter andern von R. MÜLLER¹ und ROHLAND² erschienen. Besondere Erwähnung verdient die Studie von M. v. GLASENAPP;³ die Brennprodukte des Gipses bei verschiedenen hohen Temperaturen erfahren eingehende Besprechung und auch mikroskopische Untersuchung. —

Halbhydrat ist in Wasser löslicher als das Dihydrat (1:400); aus der Lösung fallen sehr bald Kriställchen von Gips aus, worauf der Abbindeprozeß beruht. An trockener Luft bleibt das Halbhydrat selbst jahrelang gebrauchsfähig, allerdings nicht unbegrenzt lange. VAN'T HOFF beobachtete bei einem Halbhydratpräparat, das 8—10 Jahre aufbewahrt worden war, Zersetzung, wofür folgende Gleichung angegeben wird: $4\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaSO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anhydrit + Gips). — Gewisse Salzlösungen, z. B. Kalialaun, bewirken ein rascheres Wasseraufnehmen sowohl bei Halbhydrat als bei den als totgebrannt geltenden Produkten, unter Abscheidung von Gips. Spez. Gew. des Halbhydrat = 2.75.⁴

2. Die Kristallform des Halbhydrates.

Sehr kleine Kriställchen (Größe im Durchschnitt $0.06 \times 0.015\text{ mm}$) in Form sechseitiger Säulen, gewöhnlich mit beiderseits etwas abgerundeten Enden, entstehen bei Darstellung des Halbhydrates aus präzip. Gips mit HNO_3 in der Wärme. Die Kriställchen (Fig. 1, Taf. III) sehen wie hexagonal aus, sind gerade auslöschend (im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicols) und haben in der Säulenachse γ' (Schwingungsrichtung des langsameren Strahls).⁵ Größere, an den Köpfchen deutlich ausgebildete Kriställchen des $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ von gleichfalls hexagonalen Aussehen erhält man bei Einwirkung von heißer ($80\text{—}100^\circ\text{C}$) konz. NaCl -Lösung auf Gips. Bei Dar-

¹ Untersuchungen über Gips. Verlag d. Tonindustrie-Zeitg. Berlin 1904.

² Stuck- und Estrichgips. Leipzig 1904.

³ Studien über Stuckgips, totgebrannten und Estrichgips. Verlag d. Tonindustrie-Zeitg. Berlin 1908.

⁴ MOYE, Chemiker-Zeitg. 30 (1906), 544 ff.

⁵ Wird geprüft durch Einschieben des bei optischen Untersuchungen unentbehrlichen Gipsblättchen das zwischen gekreuzten Nicols bei 45° Stellung die Interferenzfarbe Rot erster Ordnung und α (Schwingungsrichtung des rascheren Strahles) parallel der längeren Seite der rechteckigen Umgrenzung zeigt.

stellung des Halbhydrates aus Gips, unter Verwendung von heißer konz. MgCl_2 -Lösung, entstehen zarte, stark gestreckte Säulchen. Bei den aus NaCl -Lösung gezogenen Halbhydratkriställchen zeigte sich, daß der hexagonale Bau nur durch eine mehrfache Verzwillingung rhombischer Individuen, ähnlich wie beim Aragonit, vorgetäuscht werde. Die Kristallform muß rhombisch sein; denn nur bei dieser Annahme ist es möglich, daß trotz optischer Zweiachsigkeit (Achsenwinkel ungefähr $70-80^\circ$) die Kristalle, gleichgültig ob einfach oder verzwillingt, bei jeder beliebigen Lage parallel der Prismenzone, gerade auslöschen. Der optische Charakter ist positiv; an ungefähr normal zur Säulenachse abgebrochenen Köpfchen ließ sich die Verzwillingung von gewöhnlich drei (auch sechs) Individuen je mit Austritt der ersten Mittellinie γ erkennen. — Die sehr kleinen, mit HNO_3 erhaltenen Kriställchen, scheinen gewöhnlich nicht verzwillingt zu sein. Der mimetrische Bau, der mit NaCl erhaltenen Kristalle, ist auch außer an dem gestörten Interferenzbild der Kristalle, an der leicht konvexzylindrischen Form der Flächen der Hauptzone zu erkennen. Die Werte für die Doppelbrechung $\gamma'-\alpha'$ wurden an den aus NaCl -Lösung erhaltenen Kristallen mit dem BABINETSchen Kompensator, noch in der Meinung die Kriställchen seien hexagonal, gemessen mit: 0.018, 0.019, 0.020, 0.020, welche Werte aber, da Zwillinge vorliegen, unter dem wirklichen liegen. An den aus HNO_3 erhaltenen Kriställchen, war die Doppelbrechung wegen der Kleinheit der Kriställchen nicht genau zu ermitteln, doch dürfte der Wert $\gamma-\alpha = 0.025$ (aus der Höhe der Interferenzfarbe und der Dicke bestimmt) angenähert richtig sein. Als Einbettungsflüssigkeit für die mikroskopische Untersuchung wurde gewöhnlich Paraffinöl ($n = 1.48$) verwendet; die Lichtbrechung des Halbhydrates war auch noch für in Richtung α schwingendes Licht erheblich größer als die des Paraffinöls.

Nach LACROIX¹ sollen die beim Entwässern des Gipses unter 125° entstehenden Kristalle hexagonal sein und sich bei höheren Temperaturen in triklone verwandeln. Diese Angabe ließ sich nicht bestätigen; hexagonales System wird nur vorgetäuscht, triklone Kriställchen waren überhaupt niemals zu beobachten. Auf die rhombische Kristallform wies zuerst ROSE² hin.

¹ A. LACROIX. Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation complète du Gypse. *Compt. rend.* 126 (1898), 360.

² Über die Bildung des mit dem Steinsalz vorkommenden Anhydrits. *Pogg. Ann.* 145 (1872), 177.

3. Verhalten des Halbhydrates zu Wasser.

Der Auflösungsprozeß macht sich besonders in der Mitte der Kristalle, wo Einschnürung eintritt, und an den Enden bemerkbar; und zwar schon nach ganz kurzer Zeit der Einwirkung des Wassers. Nach Einbetten der feinen Kriställchen des Halbhydrates in Wasser am Objektträger, war nach $\frac{1}{2}$ Stunde noch ein guter Teil des Halbhydrates erhalten, aber auch schon Gipsnadelchen ausgeschieden worden. War etwas Kalialaunlösung zugefügt worden, so zeigte sich nach $\frac{1}{2}$ Stunde alles Halbhydrat in Gips verwandelt.

In Citratlösung¹ tritt rasche Lösung des $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ein, wobei die Kristalle anfänglich spindelförmige Gestalt annehmen. In Wasser nehmen die Halbhydratkristalle licht-gelbliche Farbe an, beruhend auf Ausscheidung von etwas feinstem amorphen Pulver (vielleicht wasserfreies CaSO_4 , vgl. S. 329, Mitte).

4. Das Halbhydrat bei höheren Temperaturen.

Die mit HNO_3 erhaltenen Halbhydratkriställchen wurden am Objektträger in etwas Paraffinöl eingebettet mit dem Deckgläschen verschlossen, und dann vorsichtig erhitzt. Nach Beginn des leichten Aufschäumens, infolge Einsetzens der Entwässerung, war die Doppelbrechung etwas gestiegen. Bei längerem und kräftigerem Erhitzen bis zur fast völligen Entwässerung, zeigte sich im Polarisationsmikroskop das Halbhydrat unter Beibehaltung der Form vorwiegend in eine neue Substanz I (Fig. 2, Taf. III und Fig. 1, 3, 4) umgewandelt.

Substanz I zeigt gerade Auslöschung, γ' in der Säulenachse und bedeutend höhere positive Doppelbrechung (ungefähr die doppelt so große) als Halbhydrat. Sehr charakteristisch ist die viel schwächere Lichtbrechung der Substanz I; für parallel α schwingendes Licht ist die Brechung nicht viel verschieden von der des Paraffinöls (1.48), so daß die Kriställchen, wenn sie ohne Analysator betrachtet werden und so eingestellt sind, daß das vom Polarisator kommende Licht sie normal zur Hauptzone trifft, fast unsichtbar werden. Auch ist für jede Schwingungsrichtung die Lichtbrechung der Substanz I geringer als die des Halbhydrates.

¹ Citronensaures Ammon in Wasser gelöst ist ein geeignetes Lösungsmittel für Gips und Anhydrit, letzterer wird allerdings schwieriger angegriffen. LEMBERG, *Zeitschr. deutsch. geol. Ges.* 52 (1900), 488 ff.

Eine andere auffällige Erscheinung ist das Zusammenvorkommen von Halbbhydrat und Substanz I im selben Kristall; wobei ersteres allerdings schon etwas entwässert im Kern und öfters auch an den Enden der Kriställchen sich konzentriert hat, oder in Bändern querüber angereichert ist. (Vgl. Fig. 2, Taf. III.) Substanz I ist wasserfrei, nimmt selbst aber außerordentlich leicht Wasser auf, dabei lichtbräunlich und parallelfaserig nach der Hauptzone werdend und

Fig. 1.

Umwandlung des Halbbhydrats beim Erhitzen (etwas schematisiert u. stark vergr.). 1. Halbbhydrat. 2. Halbbhydrat mit isomorph beigemischten lösl. Anhydrit. 3. Trennung von lösl. Anhydrit u. d. isom. Mischung derselben mit Halbbhydrat. 4. Löslicher Anhydrit. 5. Faserige Pseudomorphose von unlösl. Anhydrit nach lösl. Anhydrit. 6. Ausscheidung von Glaströpfchen, Verschwinden der Faserung; unlösl. Anhydrit + etwas CaO . 7. Vollständig glasig gewordener unlösl. Anhydrit + etwas CaO . 8. Bei längerem Glühen wieder doppelbrechend gewordenen $\text{CaSO}_4 + n. \text{CaO}$, die Einschlüsse $\pm$ isotrop. (glasig).

in Halbbhydrat sich rückverwandelnd. Es soll gleich vorausgeschickt werden, daß Substanz I als ident mit dem sogenannten löslichen Anhydrit befunden wurde.

Wird das Präparat mit Substanz I selbst nur ganz kurze Zeit bei Temperaturen gegen den Siedepunkt des Paraffinöl (+ 360°C) gehalten, so fällt rasch die Doppelbrechung. (Die aus HNO_3 gezogenen Halbbhydratkriställchen hatten gewöhnlich graue bis gelblichweiße Interferenzfarben. Substanz I zeigte orangerote bis grüne II. O bei gleicher Dicke der Säulen.) Die Interferenzfarbe sinkt dabei durchschnittlich auf Gelblichweiß bis Sattgelb, die gerade Auslöschung mit gleicher Lage von γ' bleibt erhalten; die Kriställchen werden faserig nach der Achse der Säule, auch vereinzelte Querrisse normal dazu, fehlen gewöhnlich nicht (vgl. Fig. 3, Taf. III und Figg. 1, 5). Die Kristalle sind leicht getrübt und geben infolgedessen desgleichen lichtgelblichbraune Farbtöne im gewöhnlichen durch-

fallenden Licht. Die Lichtbrechung dieser Substanz II ist in jeder Lage bedeutend stärker als die des Paraffinöls. War die Erhitzung genügend lang und kräftig, so hat Wasser auf diese Kriställchen Substanz II, sieht man von einer längeren Einwirkung ab, keinen Einfluß. Nur durch kurzes kräftiges Erhitzen aus I dargestellte Substanz II zeigt mit H_2O schon gleich nach der Berührung verschiedene kräftige Umwandlungserscheinungen und zwar bräunlichwerden unter Feinfaserung, gewöhnlich an verschiedenen Streifen der Kristalle II mit verschiedener Intensität einsetzend. Es ist anzunehmen, daß in der nicht zu stark gebrannten Substanz II noch Körper I entweder isomorph beigemischt, oder in einzelnen Fasern enthalten ist, die bei Berührung mit Wasser die Rückverwandlung unter Wasseraufnahme vorerst bis zum Halhydrat dann weiter zu Gips zeigen. Substanz II ist unlöslicher Anhydrit, die Kristallgestalt ist, wie noch gezeigt wird, gleichfalls rhombisch, doch besteht anscheinend jede Säule aus einem Bündel einzelner Fasern und erweckt dadurch den Eindruck eines optisch einachsigen Kristalls.

Wird die Temperatur nach Entfernen des Paraffinöls und Übertragen der Kriställchen II auf ein Platinblech weiter bis zur Weißglut gesteigert, so nimmt die Trübung derselben noch zu und Reihen dunkler Pünktchen entstehen in ihrem Innern. Bei anhaltendem Erhitzen werden die dunklen Stellen zu deutlichen Tröpfchen einer glasigen (isotropen) stärker lichtbrechenden Substanz als Kriställchen II. — Bei den kleinen, mit HNO_3 dargestellten Halhydratkristallen, gelingt auch ohne Einbettungsflüssigkeit die gleichmäßige Umkristallisation in unlöslichen Anhydrit (Substanz II). Wird bei ganz schwacher Rotglut entwässert, so sind die Kriställchen anfänglich etwas bräunlich trüb, durchstäubt, längsfaserig und von Querrissen durchsetzt. Bei längerem Verweilen (1—2 Stunden) auf schwacher Rotglut hellen sie sich aber auf, Querrisse und Längsfaserung verschwinden, doch zeigen sich auch bereits die dunklen, oft reihenweise angeordneten Pünktchen der stärker als Substanz II lichtbrechenden, glasigen Masse; sie sind der Beginn der weiteren Zersetzung des $CaSO_4$ bei höheren Temperaturen unter SO_3 -Abgabe (Fig. 4, Taf. III u. Fig. 1, c). Das überschüssige CaO verrät sich durch die basische Reaktion der mit H_2O verriebenen Kristalle. Das längere Verweilen bei schwacher Rotglut hat die Pseudomorphosenstruktur nach dem löslichen Anhydrit (Faserung, Trübung) verwischt, an Stelle der stark geriefen sechsseitigen Säulen

treten mehr glatte zylindrische Formen. Auch das optische Verhalten zeigt dann Einheitlichkeit des Baues und Zweiachsigkeit an. Das Ausscheiden der Glassubstanz scheint an den Stellen, wo amorphes feinpulveriges CaSO_4 vorhanden, leichter zu erfolgen. Bei raschem Erhitzen auf Weißglut, nach vorangegangener Entwässerung bei tieferen Temperaturen (200—300°), nimmt die lichtbräunliche Trübung der Kriställchen anfänglich noch zu, doch entstehen gleichzeitig die Glaseinschlüsse; diese vergrößern sich rasch, backen schließlich zusammen, so daß Substanz II in ein isotropes, schlecht durchsichtiges, gesintert aussehendes Produkt (Fig. 1, Taf. IV u. Fig. 1, 7) übergeht, das im Gegensatz zu Gips, Halbhydrat, löslichem Anhydrit und unlöslichem Anhydrit kräftig basisch reagiert, infolge der Anwesenheit von freien Ätzkalk. Wird diese isotrope Substanz, die als eine Schmelze oder feste Lösung von CaO in CaSO_4 aufgefaßt werden muß, mit Glycerin, dem etwas HCl beigesetzt wurde, behandelt, so ist sie Masse nach mehreren Stunden unter Rücklassung von amorphem weißem Pulver zersetzt.

Während Substanz II gegen Glycerin (fast wasserfrei) haltbar war, entstehen bei Belassen des Glases III über Nacht zahllose kleinste Kriställchen, anscheinend dem rhombischen System zugehörig, als Neubildung, während feinpulverige Massen überbleiben. Da Glycerin die Eigenschaft hat mit den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalloxyde unter Entstehung von den Alkoholaten ähnlichen Verbindungen sich zu vereinigen, so sind die beschriebenen Kriställchen mit einer solchen Verbindung des CaO wohl ident. Dies bestätigte sich bei Behandeln von Ätzkalk mit Glycerin, wobei die gleichen Kriställchen entstanden. Auch reines Glycerin vermag somit ebenso wie Wasser aus dem bei Weißglut erhaltenem Glas, CaO herauszulösen.

Wird bei Weißglut nach eingetretener glasiger Sinterung weiter erhitzt, so stellt sich allmählich wieder Doppelbrechung ein und zwar wird je länger die hohe Temperatur anhielt, um so stärker die Doppelbrechung. Diese doppelbrechenden Massen sind in Glycerin (wasserarm) auch tagelang haltbar.

Mit Entstehen des glasigen, bei fortgesetztem und noch stärkerem Erhitzen wieder deutliche und schließlich sehr kräftige Doppelbrechung zeigenden Produktes (Fig. 2, Taf. IV u. Fig. 1, 8), sind jene Substanzen entstanden, die nach v. GLASENAPP für den Estrichgips charakteristisch sind. Bei ungefähr zweistündigem Halten der Masse, auf heller Weißglut, wobei erstere an den Platintiegel fest an-

schmolz, trat wohl infolge zu großer Anreicherung des CaO , eine die größeren Körnchen fast undurchsichtig machende Trübung, sowie teilweise Verglasung ein. Diese glasigen gefruchteten Körner lösten sich in verdünntem HCl rasch und ruhig, fast ohne Rückstand auf, waren somit vorwiegend CaO .

Um die Temperatur beiläufig festzustellen, bei denen das Halhydrat (bei Einbettung in eine, dasselbe nicht angreifende Flüssigkeit), H_2O zu verlieren beginnt, wurden etwa $\frac{1}{2}$ g mit HNO_3 dargestellte Halhydratkriställchen in einen Nickeltiegel gebracht und mit Paraffinöl ungefähr 3 cm hoch überschichtet; der so beschickte Tiegel kam in einen größeren, der Quecksilber enthielt, und vorsichtig erwärmt wurde. Ein Thermometer, das in den mit Paraffinöl gefüllten Tiegel tauchte, gestattete das Ablesen der Temperatur.

Bei $+140^\circ \text{C}$ begann spärliches Blasenwerfen, das nach einigen Minuten aufhörte. Die Temperatur wurde auf $+150^\circ \text{C}$ gesteigert, das leichte Aufschäumen stellte sich wieder ein um nach einiger Zeit abermals auszusetzen. Eine Probe der einige Minuten bei 150° gehaltenen Kriställchen, unter Mikroskop besehen, zeigte, daß die Doppelbrechung derselben etwas gestiegen und bei vereinzelt Kriställchen eine beginnende Aussaigerung der Substanz I, kenntlich an dem eingangs erwähnten charakteristischen Aussehen (Fig. 2, Taf. III) begonnen hatte.

Die Temperatur wurde weiter ansteigen gelassen und immer einige Minuten konstant gehalten bei 160° , 170° , 185° , 195° , 220° , 225° . Es zeigte sich auch hier, daß die bei Steigerung der Temperatur eingetretene Wasserabgabe nach einigen Minuten zur Ruhe kommt, um aber bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder einzusetzen. Die mikroskopische Betrachtung ließ erkennen, daß mit zunehmender Temperatur immer mehr der Kriställchen des Halhydrats die Aussaigerung der Substanz I, und zwar in mit steigender Temperatur zunehmendem Maße zeigten. Es waren jedoch selbst noch bei 225° vereinzelt Kriställchen, ohne Ausscheidung von Substanz I, doch allerdings mit erheblich gesteigerter Doppelbrechung vorhanden. Bei Halten (ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden lang) des Paraffinölbades auf 220° war vorwiegend Substanz I (löslicher Anhydrit) an Stelle der Halhydratkriställchen getreten.

Bei weiterem Steigern der Temperatur trat dann ziemlich rasch Streifung der sechseckigen Säulchen, Fallen der Doppelbrechung und Steigen der Lichtbrechung ein; es begann die Bildung von Substanz II (unlöslicher Anhydrit). Kriställchen, die die Eigen-

schaften der Substanz II bereits angenommen hatten, zeigten gegen Wasser sich aber noch nicht ganz unempfindlich, sondern Partien derselben gingen in Lösung. Erst bei noch stärkerem Erhitzen, der zwischen $220\text{--}230^\circ$ erhaltenen Substanz II, wird dieselbe gegen Wasser vollständig (sieht man von tagelanger Einwirkung ab) inaktiv. — Bei Verwendung von Glycerin als Einbettungsflüssigkeit, spielen sich beim Erhitzen die gleichen Vorgänge ab und ergaben sich idente mikroskopische Bilder. Auch feinstgepulvertes, aus HNO_3 dargestelltes Halbhydrat im Paraffinölbad erhitzt, gibt von 140° an Wasser ab; auch hier ließ sich das Einstellen eines Beharrungszustandes, bei Halten der Temperatur auf einer bestimmten Höhe, deutlich wahrnehmen; derselbe wird bei Steigerung der Temperatur wieder aufgegeben.

Zur Klärung des Verhaltens beim Entwässern des Halbhydrats mögen die folgenden Überlegungen dienen. Halbhydrat, Substanz I (löslicher Anhydrit) Substanz II (unlöslicher Anhydrit) kristallisieren rhombisch und besitzen anscheinend eine ähnliche Kristallform, so daß zwischen je zwei benachbarten Gliedern dieser Reihe, isomorphe Mischungen existieren können. Setzt die Entwässerung unter Ölbedeckung am Halbhydrat bei $+140^\circ$ ein, so bildet sich bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur (solange sehr kleine Kriställchen verwendet werden, die ein einheitliches Reagieren des ganzen Kristalles ermöglichen) die daselbst stabile Mischung von vorwiegend Halbhydrat mit etwas Substanz I. Mit Erhöhung der Temperatur erhöht sich auch die Beimischung von lösl. Anhydrits und das Produkt zeigt mehr und mehr das Hervortreten der Eigenschaften dieses wasserfreien CaSO_4 (Fig. 1, 2). Zwischen Halbhydrat und Substanz I dürfte aber Mischbarkeit nur bis zu einem bestimmten Gehalt an letzterer vorhanden sein. Darüber hinaus, also bei einem Mehrgehalt an Substanz I als der Grenze der Mischbarkeit entspricht, tritt Aussaigerung derselben (Fig. 1, 3 und Fig. 2, Taf. III) ein, während ein mit steigender Temperatur stets kleiner werdender Restkörper der Grenzmischung Halbhydrat lösl. Anhydrit überbleibt. Es hat den Anschein, als könnte sich im Kristall selbst aber auch noch ein weiteres Gleichgewicht zwischen Substanz I und der Grenzmischung von Halbhydrat und Substanz I einstellen, da doch eigentlich mit Einsetzen der Aussaigerung, wenn die Temperatur konstant gehalten wird, die Wasserabgabe soweit fortschreiten sollte, bis vollständige Umwandlung in den löslichen Anhydrit (Substanz I) erfolgt ist, was aber nicht geschieht. Merkwürdig ist ferner, daß nicht

alle Kriställchen die Wasserabgabe und die Entmischung in gleichem Ausmaße zeigen. Verzögerungserscheinungen im Kristallbau bedingt, denen aber bei einzelnen Kriställchen Einschlüsse von HNO_3 (aus der sie dargestellt wurden), oder schon vorhandene Keime des löslichen Anhydrit entgegenwirken dürften, könnten zur Erklärung dieses Verhaltens herangezogen werden. Daß auch zwischen löslichem Anhydrit (Substanz I) und unlöslichem Anhydrit (Substanz II, Fig. 1, 5) eine mit der Höhe der Temperatur wechselnde Mischbarkeit besteht, so daß je höher die Temperatur um so mehr Substanz II dem Kristall beigemischt ist, scheint gleichfalls nicht unwahrscheinlich. Nur dürfte die innere Reibung der einmal wasserfrei und in Umwandlung in Substanz II begriffenen Kristalle eine größere sein, wodurch der gleichmäßigen Einmischung der beiden Modifikationen des wasserfreien CaSO_4 entgegen gewirkt wird. Für diese Deutung spricht die schon angeführte Beobachtung, daß Kriställchen, die schon überwiegend die Merkmale des unlösl. Anhydrits zeigen, von Wasser an verschiedenen Stellen ungleich stark angegriffen werden.

Durch Einbetten der kleinen Kriställchen des Halbhydrats z. B. im Paraffinöl ist bewirkt worden, daß bei der Wasserabgabe nicht einzelne Stellen z. B. an der Kristalloberfläche voraneilen, sondern daß der ganze Kristall sich einheitlich entwässert. — Wahrscheinlich (bei Gips ließ sich das recht gut zeigen) werden durch Benetzen der Oberfläche mit einer indifferenten Flüssigkeit, Verzögerungen bei der Entwässerung durch Hintanhaltung von partieller Verstäubung begünstigt und die Wasserabgabe bis zu einer Temperatur hinausgeschoben, bei der die molekulare Beweglichkeit so beträchtlich geworden, daß aus dem ganzen Kristallkörper einheitlich Wasser ausschmelzen kann.

Wurden die feinen Kriställchen des mit HNO_3 erzeugten Halbhydrats ohne Einbettungsflüssigkeit im Trockenschrank längere Zeit bei $+200^\circ \text{C}$. erhitzt, so zeigten dieselben Faserung nach der Längsrichtung und einige Querrisse normal dazu; kurz, das Aussehen und auch das optische Verhalten von Substanz II. Es war allerdings vorwiegend Substanz II entstanden, daneben war aber auch noch, wie das rasche Trübwerden von einzelnen Stellen der Kristalle bei Berührung mit Wasser zeigte, Substanz I und auch noch Halbhydrat vorhanden. Letzteres verriet sich beim Erhitzen am Objektträger in einem Tropfen Paraffinöl durch die H_2O -Abgabe. Beim Belassen der Kristalle während mehrere Stunden in Wasser wurden die Säulen

vorwiegend querüber mehrmals zerschnitten, so daß dieselben wie in Scheiben zerhackt aussahen. An den herausgelösten Stellen mögen die von H_2O leicht angreifbaren Substanzen angereichert gewesen sein. Bei größeren Kristallen des Halbhydrats zeigte sich nämlich auch bei Verwendung einer Einbettungsflüssigkeit die Aussaigerung der Substanz I vorwiegend an der Peripherie; diese schwach licht- und stark doppelbrechende Hülle griff entweder mit zahlreichen Zäpfchen in den Kern ein, oder durchsetzte in querverlaufenden Bändern denselben.

Bei den viel größeren aus konz. NaCl-Lösung erhaltenen Halbhydratkriställchen erfolgt, gleichgültig ob die Erhitzung unter Wasserabspaltung in einer Einbettungsflüssigkeit vorgenommen wird oder nicht, nicht mehr die den ganzen Kristall einheitlich ergreifende Umwandlung in die wasserärmeren oder wasserfreieren Verbindungen, sondern nur die peripheren Teile bestehen aus einem einheitlichen Produkt dessen Eigenschaften mit der Länge, Höhe und der Dauer der angewendeten Temperatur im Zusammenhang steht. Die Kernpartien sind gewöhnlich erdig weiß, im durchfallenden Licht im Mikroskop stark bräunlich trübe, undeutlich faserig und löschen nicht einheitlich aus, wenngleich die frühere γ -Richtung noch immer bevorzugte Richtung parallel der Hauptzone des Kristallindividuums ist. Halbhydratkriställchen aus NaCl-Lösung gezogen, die einige Tage lang im Trockenschrank bei $145\text{--}150^\circ\text{C}$ gehalten wurden zeigten bereits dieses Aussehen.

Bei Erhitzen dieser größeren Halbhydratkriställchen durch mehrere Stunden im Trockenschrank bei $+180^\circ\text{C}$ war die Struktur keine wesentlich andere geworden als bei den bloß auf $140\text{--}150^\circ$ erhitzten, nur zeigte die optisch einheitlich reagierende Hülle der Kristalle die Eigenschaften von Substanz I. Der Kern blieb dabei schwer durchsichtig, infolge reichlicher Anwesenheit von amorphem erdigen $CaSO_4$ vielleicht unlöslicher Anhydrit, da diese Massen auch bei Behandeln mit Wasser nicht, oder nur schwer verschwanden. Beim Erhitzen in Paraffinöl zeigte sich lebhaftes Blasenwerfen somit war Halbhydratsubstanz noch vorhanden. Werden dieselben Kristalle bis zur leichten Rotglut erhitzt, so verwandeln sie sich unter Erhaltung der Form, aber unter starker Trübung, in vorwiegend faserige Pseudomorphosen von Substanz II nach Halbhydrat. Das Aussehen unter Mikroskop ist dabei noch immer ähnlich dem der weniger hoch erhitzten Kristalle.

Halbhydratkriställchen (mit HNO_3 dargestellt) bei $145\text{--}155^\circ\text{C}$

durch 43 Stunden im Trockenschrank gehalten, erwiesen sich unter Mikroskop anscheinend unverändert; ihr Glühverlust (bei schwacher Rotglut) betrug 6.12 %; sie waren somit etwas wasserärmer als das normale Halbhydrat. Es muß aber bemerkt werden, daß der Wassergehalt kurz nach dem Erhitzen ein vielleicht noch niedriger gewesen sein dürfte, da der lösliche Anhydrit außerordentlich leicht Wasser auch beim bloßen Stehen an der Luft aufnimmt und dabei in Halbhydrat übergeht. Dies scheint auch der Grund zu sein, daß Produkte, die beim Erhitzen von Halbhydrat im Vakuum unter 100° dargestellt waren und die eine Erhöhung der Doppelbrechung zeigten, nach längerem Aufbewahren wieder sich wie Halbhydrat verhielten. Halbhydrat (mit HNO_3 dargestellt) 20' lang im Vakuum bei + 80° C gehalten, ließ kurz nachher untersucht, sehr deutliche Vermehrung der Doppelbrechung erkennen; auch 5 Monate nachher zeigte das in einem gut verkorkten Fläschchen aufbewahrte Präparat noch etwas lebhaftere Interferenzfarben als das Ausgangsmaterial. Die große Empfindlichkeit des löslichen Anhydrits gegen Wasser scheint auch die Ursache gewesen zu sein, daß die Versuche Halbhydrat oder Gips unter oder wenig über 100° in konz. MgCl_2 - oder NaCl -Lösung in lösl. Anhydrits wenigstens teilweise umzuwandeln, mißlingen.

B. Der lösliche Anhydrit.

Nach Angaben mehrerer Autoren z. B. SCHOTT,¹ LE CHATELIER² vermag Gips bei vorsichtigem Erhitzen bis gegen 200° wasserfrei zu werden. Bei Temperaturen nahe an 200° gebrannter Gips (löslicher Anhydrit) bindet mit Wasser rascher ab, als bei niederen Temperaturen vorwiegend aus Halbhydrat bestehender Stuckgips (vgl. auch v. GLASENAPPS Zusammenstellung S. 31 und die Arbeit von P. POTILITZIN³). Die Wasseraufnahme erfolgt beim löslichen Anhydrit nach CLOETZ,⁴ MOYE⁵ vorerst und zwar fast momentan bis zum Halbhydrat, das dann weiter zu Gips sich hydratisiert. Der vorwiegend aus löslichem CaSO_4 bestehende gebrannte Gips (völlig entwässerter Stuckgips) kann nach MOYE, an nicht vollkommen trockener Luft nur kurze Zeit bestehen, da er Wasserdampf be-

¹ *Dinglers polyt. Journal* 202 (1871).

² *Compt. rend.* 96 (1883), 1668.

³ *Z. anorg. Chem.* 7 (1894), 432.

⁴ *Bull. Soc. Chim.* 1903, 172.

⁵ Gewinnung und Verwendung des Gipses, Hannover 1908, S. 69.

gierig aufnimmt und in Halbhydrat übergeht. — Fußend auf den Angaben von LE CHATELIER, wonach es beim Entwässern des Gipses zwei Stillstandszeiten geben soll, die eine zwischen $120\text{--}130^\circ$ (Halbhydratbildung), die zweite zwischen $160\text{--}170^\circ$ (lösliche Anhydritbildung) haben VAN'T HOFF und Mitarbeiter¹ die Bildungsbedingungen des löslichen Anhydrits näher erforscht. Das Resultat ihrer Versuche war, daß sie nicht verneinten, daß unter Umständen zwischen $+160\text{--}170^\circ\text{C.}$ der lösliche Anhydrit entstehen könne. Sie brachen aber ihre Versuche über die Bildung des löslichen Anhydrits bei höheren Temperaturen ab, als sich zeigte, daß löslicher Anhydrit auch bereits unterhalb 100° entstehen kann. Die Bildung desselben aus Gips findet nach diesen Autoren bei $+93^\circ$ (Tension 588 mm) noch statt, in NaCl-Lösung noch bei $+62^\circ\text{C.}$ Das spez. Gewicht des löslichen Anhydrits liegt bei 2.44.²

Nach dem Aussehen der Entwässerungsfiguren des Gipses scheint es nicht unwahrscheinlich zu sein, daß die Halbhydratbildung beim Brennen immer über das Stadium des löslichen Anhydrits erfolgt, der aber gewissermaßen im Status nascendi durch Aufnahme eines Teiles des H_2O -Dampfes in Halbhydrat sich wieder hydratisiert, wobei letzteres in zierlichen Aggregaten von bestimmten Formen auskristallisiert. Bei Temperaturen um $+60$ unter Gegenwart von H_2SO_4 -Dämpfen kann es glücken die Oberfläche einer Gipsplatte mit zarten Täfelchen, die zum Teil die Eigenschaften des löslichen Anhydrits zeigen, zu bedecken. Feuchtigkeit (z. B. Anhauchen) bringt rasch Bersten dieser Gebilde unter Entstehung der Fasern des Halbhydrates hervor. Auch im Innern von Gips-spaltplatten nahe deren Rand entstehen beim Erhitzen über 100° Täfelchen von anscheinend kristallographischer Begrenzung, die ebenfalls so aussehen, als wären sie im Entstehungszustande zu Halbhydrat umgefaserte flache Kriställchen des löslichen Anhydrit. VAN'T HOFF und Mitarbeiter³ stellten den löslichen Anhydrit aus präzip. Gips im Vakuum bei $60\text{--}90^\circ$ unter Anwendung von P_2O_5 oder H_2SO_4 als Trockensubstanz dar. In guten Kriställchen kann löslicher Anhydrit (nach dem beim Halbhydrat mitgeteilten) erhalten werden, durch vorsichtiges Erhitzen von Halbhydrat z. B. im Paraffinöl bis gegen 220° . Durch wiederholtes, aber rasches Waschen

¹ l. c. S. 2.

² Nach MOYE, l. c. S. 3.

³ l. c. S. 2.

mit Benzol unter Absaugen, wird das anhaftende Öl später entfernt. In einem Exsikkator oder in einem fest verschlossenen Gefäß können die Kriställchen des löslichen Anhydrits durch längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. — Erhitzen von feinstgepulvertem präzip. Gips durch einige Tage zwischen 100—110° C lieferte immer noch ein wesentlich aus Halbhydrat bestehendes Produkt (mit 6.6 % H_2O). — Auch die zarten, mittels HNO_3 dargestellten Halbhydratkriställchen, zeigten bei mehrtägigem Erhitzen im Trockenschrank zwischen +100 bis 105° C keine weitere Wasserabgabe; desgleichen gelang es dem Verfasser nicht, durch Halten von Gips und Halbhydrat in konz. NaCl und MgCl_2 -Lösungen, bei verschiedenen Temperaturen, vom Siedepunkt dieser Flüssigkeiten abwärts, etwas anderes als Halbhydrat zu erhalten bzw. wieder Gips in der kühl gewordenen NaCl -Lösung. Im Vakuum zeigte sich allerdings, wie bereits oben erwähnt, mehr oder weniger deutlich eine Veränderung im optischen Verhalten der Halbhydratkriställchen, die auf Wasserabnahme unter Bildung von löslichem Anhydrit schließen läßt. Eine Beschreibung und optische Charakteristik, des aus Halbhydrat bei höheren Temperaturen erhaltenen löslichen Anhydrit, ist bereits oben bei Substanz I, die mit demselben ident ist, gegeben worden.

C. Der unlösliche Anhydrit.

Aus dem Vorkommen von natürlichem Anhydrit der rhombisch kristallisiert in Salzlagerstätten ist ersichtlich, daß CaSO_4 bei Gegenwart von Salzlösungen¹ wasserfrei auskristallisieren oder aus Gips entstehen kann. Umgekehrt sind Umwandlung von Anhydrit in Gips (Gekrösestein) häufig infolge Wasseraufnahme zu sehen. Spez. Gewicht des natürlichen Anhydrits 2.8—3. Bemerkenswert ist das Vorkommen des Anhydrit als Bestandteil des Kesselsteines neben Halbhydrat was von MRAZEK² nachgewiesen wurde.

Von Autoren vor VAN'T HOFF, die sich mit den Entstehungsbedingungen des natürlichen Anhydrits beschäftigten, ist besonders BRAUNS³ und VATER⁴ zu nennen; letzterer bewies neuerdings, daß bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aus einer mit NaCl gesättigten

¹ Vgl. die Versuche von HOPPE-SEYLER, *Journ. prakt. Chem.* 58 (1852), 55.

² Vgl. auch O. DAMMER, *Handbuch d. chem. Technologie*, I. Bd.

³ Über Nachbildung von Anhydrit, *N. Jahrb. f. Min.* 2 (1894), 257.

⁴ Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrits, *Sitz-Ber. d. Berliner Akad.*, 1900.

Lösung CaSO_4 als Gips auskristallisiert. Nach VAN'T HOFFS und seinen Mitarbeitern¹ ist die Kristallwassertension im Gips, bei Bildung des unlöslichen Anhydrits, größer als diejenige, bei Umwandlung von Gips in löslichen Anhydrit. Dagegen ist die Maximaltension bei der Bildung von Halbhydrat aus Gips noch geringer als die bei der Umwandlung des Gips in löslichem Anhydrit. Nach VAN'T HOFF liegt der Umwandlungspunkt Gips—unlöslicher Anhydrit bei $63\frac{1}{2}^\circ$ (175 mm max. Tens.), in NaCl-Lösung schon bei $+36^\circ$.

Die Lösungsgeschwindigkeit von natürlichem Anhydrit ist kleiner als die des Gipses. Während die Wasseraufnahme des natürlichen Anhydrits nur äußerst langsam vor sich geht, bewirkte Zugabe von Alaunlösung eine ziemlich rasche Umwandlung in Gips, die noch durch Hinzufügen von Gipspulver beschleunigt werden konnte. Bei einem unter letzteren Bedingungen ausgeführten Versuch war nach einigen Stunden ein beträchtlicher Teil des Anhydritpulvers (zerriebene Anhydritkristalle) verwandelt, wobei die einzelnen Anhydritkörnchen, wie mit Gipsnadelchen gespickt aussahen. Die Verwendung von Alaun als positiver Katalysator bei totgebranntem Gips findet in der Praxis Verwendung; es ist nach den angeführten Versuchen nicht unwahrscheinlich, daß man natürlichen Anhydrit durch gleiche Zugaben verwendbar machen könnte. Ähnlich wie Alaunlösung wirken verdünnte H_2SO_4 und verdünnte HCl auf natürlichen Anhydrit ein.

Verhalten des natürlichen Anhydrits beim Erhitzen.

Grob gepulverte Anhydritkristalle wurden in einem Platinschöpfelchen ungefähr 10' lang bei heller Rotglut erhitzt; unter Mikroskop zeigten die Körnchen oberflächlich bräunliche Trübung (im durchfallenden Licht) infolge des Entstehens von staubfeinen, stellenweise zu Flecken gehäuften Massen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen war die Oberfläche der Körner mit einer weißen erdig undurchsichtigen Rinde bedeckt, unter der noch unveränderter Anhydrit lag. In dieser zersetzten Schicht war bereits überschüssiges CaO (kenntlich an der basischen Reaktion) vorhanden. (Beim Stehenlassen des Pulvers über Nacht in Glycerin bildeten sich die rhombischen Täfelchen, die dann entstehen, wenn CaO mit etwas wasserhaltigen Glycerin in Berührung kommt (vgl. S. 334)).

Wurde das Kristallpulver daraufhin noch weiter 10' lang vor dem Gebläse bei Weißglut gehalten, so trat Sinterung und Verwand-

¹ l. c., S. 2.

lung der Anhydritkörner bei ziemlicher Erhaltung ihrer Form, in eine glasige, gekörnelte, schlecht durchsichtige Masse ein, die optisch isotrop war, basisch reagierte und bei längerem Stehenlassen ca. 24 Stunden in Glyzerin, unter teilweisem Zerfall, die rhomboiden Täfelchen lieferte. Bei einem anderen Versuch, wo eine größere Menge Anhydritpulver in bedecktem Platintiegel vor dem Gebläse zwischen heller Rotglut und Weißglut einige Stunden erhitzt wurde, war oberflächliche Trübung der Körner nachher nur mehr untergeordnet wahrzunehmen; dieselben waren vielmehr gewöhnlich recht gut durchsichtig und zeigten häufig Einschlüsse (Schmelztropfen) von glasartiger Substanz und reagierten deshalb feingepulvert basisch. Bei noch weiterem Glühen unter Steigerung der Temperatur auf helle Weißglut nahmen die Umschmelzungserscheinungen der Anhydritkörner an Umfang zu, doch begann auch die Doppelbrechung der ursprünglich isotropen Substanz wieder bemerkbar zu werden, ja erreichte schließlich eine beträchtliche Größe.

Es scheint, daß die einem Mischungsverhältnis von wenig CaO und viel CaSO_4 entsprechende anfänglich isotrope Masse mit der Dauer des Erhitzens und zunehmender Anreicherung an CaO (infolge weiter fortschreitender Zersetzung des CaSO_4) wieder doppelbrechend wird und zwar stärker und stärker, bis zu einer gewissen Grenze, wo das CaSO_4 an CaO gesättigt ist und überflüssiges CaO bereits abgeschieden wird, wodurch eine immer stärker werdende Trübung nebst Verglasung bei Prüfung des Brennproduktes unter Mikroskop sich zeigt. Das Verhalten des natürlichen Anhydrits bei hohen Temperaturen gleicht somit dem aus Halbhydrat dargestellten, wasserfreien unlöslichen Anhydrit (Substanz II). —

Es wurde der natürliche Anhydrit etwas eingehender besprochen um der Frage näher treten zu können, inwiefern die häufig als verschiedene Modifikation des wasserfreien CaSO_4 angesprochenen Produkte des Laboratoriums, als neue Modifikationen daseinsberechtigt sind.

Das beim sogenannten Totbrennen des Gipses erhaltene Produkt ist wasserfreies CaSO_4 . Es ist ident mit dem weiter oben als Substanz II bezeichneten, beim Erhitzen bis Rotglut aus dem Halbhydrat über das Stadium des löslichen Anhydrits, erhaltenen Körper. Kristallform und Charakteristik der Licht- und Doppelbrechung sowie das Verhalten bei höheren Temperaturen sind bereits oben angeführt worden; dieselben weisen wie das wenig verschiedene spez. Gewicht auf Identität mit dem natürlichen Anhydrit hin.

Von Wasser wird Substanz II, ist sie frei von löslichem Anhydrit, nur sehr langsam in Gips umgewandelt, rascher erfolgt die Wasseraufnahme bei Verwendung von Alaunlösung, verdünnter H_2SO_4 oder HCl , und entstehen die Gipskriställchen schneller als bei Einwirkung derselben Lösungen auf Pulver von natürlichem Anhydrit.

Wird dem unlöslichen Anhydrit (Substanz II) wie er beim Totbrennen von Gips entsteht, Wasser im Verhältnis, wie es der Wiederbildung von Halbhydrat entspricht, zugesetzt und das Gemenge unter starkem Druck gebracht, so regeneriert sich wieder das Halbhydrat. Zusätze von NaCl oder Gips befördern diese Rückbildung (Verfahren von G. LINK). Ob Anhydrit in gleicher Weise behandelt, Wasser rasch aufnehmen kann, ist unbekannt aber nicht unmöglich. Ein Unterschied zwischen natürlichem Anhydrit und Substanz II liegt somit in der leichteren Wasseraufnahme bei Anwendung von Kali-alaunlösung, der leichteren Angreifbarkeit durch H_2SO_4 und in der leichteren Zersetzbarkeit beim scharfen Erhitzen, doch sind dies Verschiedenheiten, die in der Struktur (der Feinheit des faserigen Aufbaues) bedingt sein können, wie bei Quarz und Chalerdon, und keine Annahme einer neuen Modifikation verlangen. Spez. Gewicht des totgebrannten Gipses = 2.86.¹

Die Verschiedenheit in der Kristallstruktur ist bei dem natürlichen und künstlichen, unlöslichen CaSO_4 eine Folge der Entstehung. Ersterer bildet sich vorwiegend direkt aus wässrigen Lösungen, während das Laboratoriumsprodukt Substanz II als pseudomorphe Bildung aus $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ über das Stadium des löslichen Anhydrits entsteht und infolgedessen feinfaserige Gefüge besitzt und etwas amorphes CaSO_4 enthält. Doch können, wie bereits gezeigt wurde, bei längerem Erhitzen auf schwache Rotglut die Kristalle die Faserung verlieren und einheitlich werden. Sie zeigten dann ein vom natürlichen Anhydrit nicht mehr verschiedenes optisches Verhalten.

Die nach den Angaben von ROHLAND² durch Auflösen von Dihydrat in heißer konz. H_2SO_4 nach dem Abrauchen der Säure erhaltenen, schlecht ausgebildeten, rhombischen Kriställchen, die Formen ähnlich wenn nicht gleich dem natürlichem Anhydrit besaßen, glichen auch im optischen Verhalten (optisch 2achsige, positive hohe Doppelbrechung) ganz demselben. Mit Estrichgips haben diese Kriställchen nichts zu tun. Beim Erhitzen auf helle Rotglut be-

¹ Nach MOYE, I. c. S. 3.

² Eine neue Darstellung der 2. anhydritischen Modifikation des Calciumsulfates. *Z. anorg. Chem.* 65 (1909), 105.

ginnen sie H_2SO_4 unter oberflächlicher Trübung zu verlieren und zeigen dann basische Reaktion. Mit Wasser angerührt erfolgt kein Abbinden, doch zeigte sich nach Verlauf einer Stunde stellenweise Gipsbildung, was aber eher auf noch Vorhandensein von etwas anhaftende H_2SO_4 deutet, die die Wasseraufnahme des CaSO_4 günstig beeinflusst.

Wasserfreies CaSO_4 entsteht auf Gipskristallen als leicht abhebbarer weißer Überzug, wenn dieselben bei Zimmertemperatur in verdünnter H_2SO_4 ($1/3 \text{H}_2\text{O}$) einige Zeit (1 Stunde und länger) eingelegt wurden. Die weiße Schichte erweist sich unter Mikroskop als parallelfaserig und zwar standen die Fasern normal zur Längsfläche des Gipses von der die Proben abgehoben wurden. Die Fasern sind unter Mikroskop bräunlich trübe, löschen gerade aus und haben γ' in der Achse ihrer Streckung. Sie dürften mit natürlichem Anhydrit gleichfalls identisch sein. Auch Dämpfe von fast konz. H_2SO_4 bewirkten auf der Oberfläche von mäßig erwärmten Gipsplatten, Ausscheidung zarter Kristallbeute mit Eigenschaften des unlöslichen CaSO_4 . Bei Zimmertemperaturen wird Gips von konz. H_2SO_4 anfänglich gelöst, dann aber auch in eine wasserfreie aus Aggregaten faseriger bis blätteriger Natur bestehende Substanz umgewandelt. Diese, sowie die ähnliche Eigenschaften zeigenden Pseudomorphosen von CaSO_4 nach dem saueren Calciumsulfat ($\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$), welche entstehen wenn z. B. viel präzip. Gips in konz. H_2SO_4 eingetragen wird, und die Säure durch Stehenbleiben an der Luft sich noch weiter verdünnt, sind auch vom natürlichen Anhydrit wenig bis nicht verschieden.¹ Die Unterschiede beruhten auf geringerer Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen und gegen Wasser, sie sind wohl vorwiegend in der feineren Struktur und einem geringen Gehalt an der schwer ganz zu entfernenden H_2SO_4 bedingt.

Präzip. Gips wurde mit H_2O , das mit H_2SO_4 etwas angesäuert war, im Trockenschrank mehrere Stunden bei $+70^\circ$ stehen gelassen bis die Masse trocken war. Nach Wegwaschen der anhaftenden H_2SO_4 mit Alkohol besaß das Pulver nur mehr einen H_2O Gehalt von 1.45 % (als Glühverlust bestimmt). Unter Mikroskop zeigten sich gerade auslöschende feine Fasern mit γ' in der Faserachse. Mit Wasser erfolgte kein Abbinden, es war somit vorwiegend unlöslicher Anhydrit entstanden.

Unlöslicher, amorpher Anhydrit ist wahrscheinlich teilweise, das, die bräunliche Trübung unter Mikroskop verursachende staubfeine Pig-

¹ Der Verfasser: *Tschermaks Min. pet. Mittlg.* 33, Heft 3.

ment, welches in allen aus dem Gips oder Halbhydrat durch umkristallisieren bei der Entwässerung enthaltenen Präparaten vorhanden ist.

Nach VAN'T HOFF entsteht aus Gips auch bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes Gips-Halbhydrat, unlöslicher (natürlicher) Anhydrit. In Kristallen konnte Verfasser bei seinen Versuchen letzteren, in dem von VAN'T HOFF angegebenen Temperaturbereich, nicht aus Gips erhalten, sofern nicht H_2SO_4 verwendet wurde. Wohl aber können die, die Verwitterungsfiguren durchstäubenden pulverigen Massen, die besonders durch Entwässerung des Gipses bei Temperaturen (unter 100°) im Exsikkator über H_2SO_4 , im Vakuum oder bei Gegenwart von H_2SO_4 -Dämpfen entstehen, mit Anhydrit zum Teil ident sein.¹ Man kann sich diese Pulverbildung so vorstellen, daß beim förmlichen Umschmelzen des Gipses in wasserärmere bis wasserfreie Substanz, ein Teil des CaSO_4 das Mitkristallisieren versäumt und sich feinpulverig ausscheidet.

Diese amorphen Massen sind naturgemäß reaktionsfähig als das kristallisierte unlösliche CaSO_4 . Sie spielen höchstwahrscheinlich den vermittelnden Faktor bei der Wasseraufnahme des totgebrannten Gipses, sowie bei dessen Zersetzung unter höheren Temperaturen.

D. Der Gips.

(Spez. Gewicht 2.32).

Aus Brennversuchen ergab sich, daß die Struktur eines gebrannten Gipskristalles oder körnigen Gipssteines, so lange nicht die Umwandlung bei hoher Temperatur infolge Abgabe von SO_3 einsetzt, im Wesentlichen jene ist, die bei Umwandlung von Gips in Halbhydrat entsteht. So zeigten bis zum sogenannten Totbrennen weiter erhitzte Gipsspaltpplatten fast das gleiche Aussehen wie zuvor, als sie erst auf Halbhydrat gebrannt waren. Unterschiede liegen nur in Vermehrung der bräunlichen Trübung im durchfallenden Lichte und in Schwindungserscheinungen (Querrisse der faserigen Elemente bei Verfeinerung der Faser). Wie schon früher ausgeführt wurde, kann die Wasserabgabe von Gips unter Bildung von Halbhydrat, löslichen, natürlichen Anhydrit bereits unterhalb 100° vor sich gehen,

¹ Die so erhaltenen Entwässerungsfiguren sind noch vor kurzem ausgeführten Versuchen teilweise gegen H_2O ziemlich widerstandsfähig. Dies drängt zur Annahme, daß auch in den feinen Fasern und Blättchen, aus welchen dieselben bestehen, kristallisierten unlösl. wasserfreies CaSO_4 neben Halbhydrat und lösl. Anhydrit auftritt.

z. B. bei Verminderung des äußeren atmosphärischen Überdruckes durch Halten der Präparate im Vakuum oder geeigneten Flüssigkeiten.

Beim technischen Gipsbrennen kommen für die Bildung der einzelnen Glieder der Entwässerungsreihe des Gipses nur Temperaturen über 100° in Betracht. Vom Siedepunkt des Gipses bei $101\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ aufwärts kann, ist kein äußerer Überdruck vorhanden, die Wasserabgabe bereits erfolgen, doch rücken Verzögerungserscheinungen, die VAN'T HOFF in der Festigkeit des Kristallbaues sucht, den Umwandlungspunkt um 20° und mehr hinauf. Neben der Starrheit des Kristallgefüges, die der Umkristallisation des Gipses in das Halbhydrat hindernd in den Weg treten mag, ist die Verzögerung auch auf den Mangel von Keimen des Halbhydrats zurückzuführen. Dies erwies recht gut der folgende Versuch. Vollkommen klare Spaltungsstücke von Gipskristallen (aus Kommern in Böhmen¹ und anderen Lokalitäten), die in Paraffinöl eingelegt waren, zeigten bei vorsichtigem Steigen der Temperatur immer erst zwischen 138° — 145°C das Einsetzen der Entwässerung unter Umkristallisation ins Halbhydrat. Bei einem ähnlichen Versuche, wo die Gipsplatte unter Quecksilber (1 cm hoch damit überschichtet) erhitzt wurde, begann die Wasserabgabe bei $+138^{\circ}\text{C}$. Einmal begonnen, schritt die Umwandlung wenigstens in den oberflächlichen Partien auch bis gegen $+110^{\circ}\text{C}$ noch fort. Aus den Kernpartien der Gipsplatten kann das Wasser wegen der Festigkeit des Kristalls viel schwieriger entweichen. Die Dampftension kann dabei so bedeutend werden, besonders wenn die Temperatur rasch gesteigert wird, daß die Wasserabgabe aus dem Inneren stoßweise, förmlich explosiv unter Zertrümmerung des Kristalls erfolgt. — Wird die Temperatur des Ölbadess langsam z. B. bis auf $+170^{\circ}\text{C}$ gesteigert und dort eine Zeitlang konstant gehalten, so hört das Blasenwerfen allmählich fast ganz auf, setzt aber bei Steigerung der Temperatur wieder ein, so daß es den Anschein hat, als stelle sich für jede Temperatur über $+140^{\circ}$ nach einiger Zeit ein Beharrungszustand ein. — Ähnliches ist bereits weiter oben beim Halbhydrat angeführt worden. Da die Entwässerung des Halbhydrats bereits bei $+140^{\circ}$ beginnt, so mag der sich einstellende Gleichgewichtszustand im vorliegenden Falle einerseits darauf beruhen, daß sich das Halbhydrat in die bei der betreffenden Temperatur stabile Mischung

¹ Dieselben wurden von Herrn Univ.-Prof. Dr. F. BECKE gütigst zur Verfügung gestellt.

mit dem löslichen Anhydrit verwandelt hat. Andererseits ist auch noch unersetzter Gips im Kern zugegen, dessen Kristallwasser wenigstens für einige Zeit durch die Festigkeit des Kristalls am Entweichen gehindert ist. Mit zunehmender Temperatur wird auch die Dampfspannung des Kristallwassers wieder größer und kann dasselbe dann nicht mehr in dem Maße wie früher zurückgehalten werden. Die mikroskopische Untersuchung stand mit dieser Anschauung im Einklang, indem sie neben Halbhydrat im Inneren auch noch unersetzten Gips erkennen ließ. Bei Temperaturen zwischen 200—245° C entwichen nur mehr spärliche Dampfblasen, der Gips war wasserfrei geworden. Erleichtert man die Wasserabgabe durch Vergrößern der freien Oberfläche des Gipses und Auflockerung des Kristallbaues, so stellt sich erstere schon bald über 100° C. ein, wie Versuche mit feinst gepulvertem präzip. Gips zeigten, der im Paraffinölbad entwässert wurde.

Daß selbst lang andauerndes Erhitzen (insgesamt 43 Stunden) bei Temperaturen zwischen +150 bis 155° C den Gips im Trockenschrank (ohne Ölbedeckung) nicht vollends zu entwässern vermag, bestätigten folgende Versuche: Präzip. Gips so behandelt zeigte nachher einen H₂O-Gehalt von noch 6.1% (als Glühverlust bestimmt); Halbhydrat in Form der zarten Kriställchen, wie sie bei der Darstellung mittels HNO₃ erhalten werden, hatte nach gleicher Behandlung fast denselben H₂O-Gehalt von 6.12%.¹ Wasserfreies CaSO₄ war also in recht bescheidenem Maße entstanden; der gleiche Wassergehalt spricht auch für die Annahme eines mit der Temperatur konstanten Mischungsverhältnis zwischen CaSO₄ (löslich) und CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O. Eine Gipsplatte von Kormern besaß nach 43 stündigem Erhitzen zwischen +150 bis 155° C noch 6.68% H₂O (als Glühverlust bestimmt), was auf Reste von noch unersetztem Gips hinweist.

Gipskristalle, ohne Einbettungsflüssigkeit, bei gewöhnlichem Luftdruck durch Erhitzen entwässert, sind erdig weiß, vollkommen undurchsichtig, sie sind nach der Längsfläche (Fläche vollkommener Spaltbarkeit des Gipses) aufgelockert und zerfallen leicht nach derselben in feine Blättchen. Während die Oberfläche der gebrannten Gipskristalle einheitlich struiert zu sein scheint, zeigen sich im Inneren der zersetzten Kristalle in die einheitlich mattweise Fläche eingelagerte seidengänzende Fasern und Bündeln von solchen (Fig. 2, 1). Diese Fasern, die Halbhydratnadeln sind, liegen parallel der früheren α -Achse des Gipses.

¹ Theoretischer Wassergehalt des CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O ist 6.2%.

Gewöhnlich liegen diese Faserbündel randlich oder sind durch einen gemeinsamen Riß (Kanal) mit der Oberfläche in Verbindung. Die mikroskopische Struktur einer solchen Platte zeigt Fig. 4, Taf. IV. Die makroskopisch weiße erdige Masse, erweist sich dabei als Häufung von meist nach der *c*-Achse des Gipses in die Länge gezogenen, sternartigen Aggregaten von Halbhydratnadelchen.

Die Entstehung dieser Struktur zeigt Fig. 3, Taf. IV. Das Präparat ist einem größeren in Entwässerung befindlichen Gipskristall entnommen und zwischen gekreuzten Nikol photographiert.

Fig. 2.

1. Spaltblättchen eines an der Luft zu Halbhydrat gebrannten Gipskristalles (natürl. Größe). 2. Spaltblättchen eines im Autoklav (bei 20 Atmosph. Druck) in Halbhydrat verwandelten Gipskristalles (natürl. Größe). 3. Körniger Gips im Autoklav zu Halbhydrat entwässert. Die einzelnen Körnchen wurden parallelfaserig nach der *c*-Achse des Gipses (schwach vergr.).

Der dunkle Untergrund ist noch unzersetzter Gips (er befindet sich gerade in Auslöschungsstellung), die hellen Sternchen und Streifen sind bereits entstandenes Halbhydrat.

Gipskristalle in Öl, Glycerin, weniger gut in Quecksilber, entwässert, erweisen sich nachher als seidenglänzende, feinfaserige Pseudomorphosen von Halbhydrat nach Gips. Die Fasern sind vorwiegend nach der *c*-Achse des Gipses gelagert. Besonders schön und gleichmäßig werden diese faserigen Umwandlungsprodukte, wenn die Entwässerung des Gipses unter Druck, bei Gegenwart von Wasser erfolgte (Fig. 2, 2). Es wurde zu diesem Zweck Kristalle, von verschiedenen Lokalitäten, im Autoklav ungefähr 1 Stunde lang bei 20 Atmosphären gehalten und das Wasser am Ende des Versuches aus

dem Kessel entweichen gelassen, um der Rückverwandlung in Gips vorzubeugen. Auch körniger Gipsstein (z. B. von Heiligenkreuz in Niederösterreich) wird bei dieser Behandlung seidenglänzend, indem die einzelnen Körnchen parallel der früheren *c*-Achse feingefasertes Halbhydrat wurden (Fig. 2, 3). — Die seidenglänzenden Fasern sehen unter Mikroskop leicht bräunlich-trübe aus und zeigen optisch und beim Erhitzen am Objektträger in Paraffinöl das gleiche Verhalten wie Halbhydrat; doch sind sie gegen Wasser anscheinend etwas widerstandsfähiger als die matten Brennprodukte und das mit HNO_3 dargestellte Halbhydrat. Der Glühverlust (H_2O) des zu filzigen Massen zerpulverten und zuvor mit Alkohol gewaschenen feinfaserigen Halbhydrat (aus Gips von Kommern erzeugt) betrug 6.4 %.

Es zeigte sich, daß Umwandlung von Gipskristallen in die langen parallelen Halbhydratfasern dann vor sich geht, wenn das Entwässern unter Druck erfolgt, also im geschlossenen Gefäß, oder im Inneren größerer Stücke; sowie dann, wenn durch Einbettung in verschiedene, dem Gips fest anhaftende Flüssigkeiten, der Umwandlungspunkt möglichst hinausgeschoben wird. Die Zersetzung tritt in solchem Fall plötzlich ein unter förmlichem Ausschmelzen des Kristallwassers und unter einer der höheren Temperatur entsprechenden energischeren Kristallisation des Halbhydrats, die dann vorwiegend blos in Richtung der *c*-Achse des Gipses verläuft. Diese mineralogisch interessanten Zusammenhänge scheinen nicht ohne praktische Bedeutung zu sein, da die Abbindefähigkeit und Festigkeit des Gusses entschieden unter dem Überhandnehmen der geschlossenen Faserbündel des Halbhydrats im Brennprodukt leidet, wie Versuche zeigten. Außerdem findet man bei Beschreibung der Formelemente, die im Pulver von gebranntem Gips zu finden sind, nicht selten die Angabe, daß vorkommende Faserbündel auf Verwendung von Fasergips als Rohstoff hinweisen. Natürlich liefert Fasergips ein an und für sich mehr faseriges Produkt, als körniger Gipsstein, doch muß auch jeder andere Gips solche Faserbündel dann geben, wenn das Entweichen des beim Gipskochen freiwerdenden Wasserdampfes hintangehalten wird. Dies kann geschehen, wenn zu große Gipsstücke verwendet werden (in deren Innern die Entstehung der Fasern begünstigt ist), oder wenn nicht genügende Durchmischung der Masse erfolgte, wodurch das Entweichen des Wasserdampfes in tieferen Teilen des Kochers erschwert wird. Im Autoklav dargestellter seidenglänzender gebrannter Gips nahm zerrieben, Wasser langsam an und gab selbst nach Tagen, obwohl schon nach wenigen Stunden alles Halbhydrat

in Gips verwandelt war, keine Abbindung. Es entstanden bei dieser Ausbildung des Halbhydrates nicht die sperrig ineinander verschränkten feinen Gipsnadelchen, sondern diese ordneten sich hier vorwiegend nach den Fasern an. Dies zeigte sich auch bei Einlegen eines ganzen in faseriges Halbhydrat verwandelten Kristalls in Wasser. Während die unter normalen Verhältnissen (z. B. im Trockenschrank) gebrannten Kristalle in Wasser zu Brei zerfielen, der nach einiger Zeit normal erstarrte, bewahrten die seidenglänzenden Pseudomorphosen im Wasser auch nach tagelangem Liegenlassen in demselben durchaus ihre Form, wobei sie wieder zu Gips wurden, dessen Kriställchen vorwiegend in der Richtung der Fasern abgeschieden waren. Es konnten so Pseudomorphosen von Gips nach Gips über Halbhydrat erzeugt werden, wobei wohl die innere Struktur sich änderte, die äußere Form der Kristalle aber bis ins kleinste Detail erhalten blieb.

Bei stärkerem Erhitzen zeigt der bis zum $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gebrannte Gips das Verhalten wie Halbhydrat bei höherer Temperatur (vgl. weiter oben). Bei Temperaturen wo totgebrannter Gips entsteht (etwa über 250°C) bleibt wohl die Struktur der Pseudomorphose Halbhydrat nach Gips erhalten, doch vermehrt sich die bräunliche Trübung, Querrisse und Schwindungserscheinungen treten auf. Auch hier dürfte die Vermehrung der bräunlichen Trübung darauf beruhen, daß mit Umwandlung des Halbhydrats und des löslichen Anhydrits in den unlöslichen Anhydrit ein Teil der CaSO_4 bei der Umkristallisation sich amorph abscheidet (verstäubt).

Neben Spaltblättchen oder Pulver von Gipskristallen wurde auch solches von körnigem Gipsstein und Fasergips, auf das Verhalten beim Erhitzen in Paraffinöl am Objektträger untersucht. Mit Bildung des löslichen Anhydrits fällt die Lichtbrechung und sehen infolgedessen die Blättchen und Faserbündeln¹ dort wo löslicher Anhydrit sich bereits rein vorfindet, wie schwache Häute aus, die aber zwischen gekreuzten Nikols im polarisierten Licht durch ihre starke Doppelbrechung (hohe Interferenzfarben) auffallen. Einmal das Stadium des löslichen Anhydrits erreicht, was auch am Nachlassen des Aufschäumens von Wasserdampf erkennbar wird, tritt bei weiterem Erhitzen unter Vermehrung der Lichtbrechung und Fallen der Doppelbrechung, der unlösliche Anhydrit an Stelle des löslichen. Auch bei verschiedenen Handelsprodukten von gebranntem Gips wurden durch

¹ Die Umwandlung geschah vorwiegend unter Faserung wegen der Einbettung in Öl.

Erhitzen am Objektträger in Paraffinöl die fortschreitenden Veränderungen mit Bildung von löslichem Anhydrit und unlöslichem erhalten, und konnte auch aus der Unveränderlichkeit gewisser Teile des Pulvers auf Anwesenheit von totgebranntem Gips geschlossen werden.

Anhangsweise soll auch die Frage nach der Natur des Estrichgipses gestreift werden. Die Angaben über denselben stimmen gewöhnlich darüber überein, daß er bei hohen Temperaturen in den Brennöfen erzeugt wird (800—1000°). Doch nehmen einige Autoren¹ eine dabei trotzdem niedrigere Temperatur für seine Entstehung an. Da bei Temperaturen um 1000° erbrannter echter Estrichgips langsam abbindet, ähnlich wie der zu stark gebrannte Stuckgips, (z. B. um 250° gebrannter Gips), so kommt auch die Verwechselung dieser beiden Produkte zuweilen vor. Bereits v. GLASENAPP weist in seiner bereits mehrmals zitierten Abhandlung auf diese Widersprüche hin. Nach diesem Forscher beginnt die Estrichgipsbildung, wie er durch Versuche im elektrischen Ofen feststellen konnte, bei + 800° C. Volle Umwandlung zu Estrichgips erhielt er bei noch höheren Temperaturen. Als charakteristisch für Estrichgips bezeichnet v. GLASENAPP außer dem Aussehen des Pulvers unter Mikroskop einen Überschuß an CaO; letzterer wird immer größer je höher die Temperatur beim Brennen gehalten wurde. Während eine 4 Stunden bei 1100° erhitze Probe 3,58% überschüssiges CaO hatte, besaß eine die gleiche Zeit auf 1400° erhitze Probe ein zuviel an CaO von 11,40%. Diese Brennprodukte sowie eine lange Zeit bei etwa 1370° gehaltene Probe, die sogar 83% überschüssiges CaO enthielt, erhärteten mit H₂O gut. (GLASENAPP, l. c. 27 ff.).

Die Veränderungen, die Halbhydratkriställchen und natürlicher Anhydrit bei höheren Temperaturen zeigen, wobei Substanzen entstehen, die mit denen die im Estrichgips vorkommen, identisch sind, wurden bereits weiter oben beschrieben. Halbhydratkriställchen, die ungefähr 2 Stunden bloß bei schwacher Rotglut (etwa 600°) gehalten wurden, zeigten gleichfalls bereits das Entstehen der glasigen Tröpfchen und reagierten mit Wasser zerrieben deutlich basisch. Es verdient dieses Verhalten Erwähnung, weil es geeignet ist die widersprechenden Angaben über die Entstehungstemperatur des Estrichgipses aufzuklären, da mehrstündiges Erhitzen bei schwacher Rotglut (aber nicht

¹ MOYE, Gewinnung u. Verwendung d. Gipses, Hannover 1908, 500 bis 600°; ROHLAND, in Baukeramik Nr. 12, 1908, gibt 400—500° an, welches Intervall SCHOTT, *Dinglers polyt. Journ.* 202, 1871, schon früher annahm.

darunter) eigentlich denselben Effekt erzielt wie wenige Minuten andauerndes Brennen bei heller Rotglut bis Weißglut. Der Beginn der Zersetzung des CaSO_4 unter SO_3 -Abgabe würde demnach schon bei 600° zu suchen sein. Die Zersetzung begann augenscheinlich bei den staubfeinen Interpositionen, die als amorphes unlösliches CaSO_4 angesprochen werden. Aus ihnen wuchsen die Schmelztröpfchen hervor. Präzipitierter Gyps wurde bei ganz schwacher Rotglut mehrere Stunden im Platintiegel erhitzt, die Masse war dabei zu einem mürben Kuchen zusammengebacken. Während das Ausgangsmaterial feinste Fäserchen unter Mikroskop darstellte, war das durch Totbrennen erhaltene Produkt deutlich körnig — die Körnchen (unlösliches Anhydrit) waren vollkommen durchsichtig, gegen Wasser unempfindlich und zeigten neutrales Verhalten gegen Lackmus. Bei sehr fein struiertem Ausgangsmaterial erscheint somit das bis zum Totbrennen längere Zeit erhitzte Endprodukt, nicht in Form der Halbhydratpseudomorphose, sondern es ist Umkristallisieren in einheitliche Körner von unlöslichem Anhydrit eingetreten; infolgedessen fehlt auch die bräunliche Trübung. Weiteres halbstündiges Glühen letzterei Probe vor dem Gebläse bei halber Rotglut ergab eine Gewichtsabnahme von 2.76% . Die Doppelbrechung war fast durchwegs kräftig, die Reaktion deutlich alkalisch geworden. Die Körnchen hatten geschmolzenes Aussehen und führten zahlreiche zum Teil glasige Einschlüsse. Weiteres gleich starkes Glühen $\frac{1}{2}$ Stunde lang fortgesetzt, bewirkte wieder eine Gewichtsabnahme von 2.38% . Das Mikroskop zeigte neben den durchsichtigen doppelbrechenden Körnchen solche, die durch massenhafte Einschlüsse weiß und schwer durchsichtig geworden waren. Darauffolgendes halbstündiges Glühen bewirkte eine weitere Gewichtsabnahme von 2.83% unter Zunahme der durch Glas- und Gaseinschlüsse hervorgerufenen Trübung. Noch zwei Stunden Glühen war mit einer Gewichtsabnahme von 3.69% verbunden. Dieses Produkt reagierte rasch und intensiv basisch. Der größere Teil der Körner war doppelbrechend, mit Einschlüssen in schwankender Menge. Daneben gab es auch wenig durchsichtige (infolge der gefrittetten Ausbildung) isotrope Splitter von anscheinend stärkerer Lichtbrechung, als die doppelbrechenden Körner, sie bestanden vorwiegend aus CaO .

Gipskristalle die zuvor totgebrannt wurden, wobei sich die bräunlich trüben Fasern und fleckig polarisierenden Partien unter Mikroskop zeigten, gaben bei hellster Rotglut (etwa 1000°) zwei Stunden lang im Platintiegel erhitzt, eine bereits basisch reagierende Masse.

Die oben im Tiegel gelegenen Teile des Gipses zeigten die beginnende Ausscheidung von kleinsten isotropen Körnchen, vielfach reihenweise in den Fasern angeordnet; näher dem Boden des Tiegels war die Aussmelzung weiter vor sich gegangen und isotrope bis kräftig doppelbrechende (durch Übergänge verbundene) vollkommene klare Umsmelzungsprodukte entstanden, die zum Teil noch die Struktur des totgebrannten Gipses verrieten. Das mikroskopische Bild (Fig. 3) war gut übereinstimmend mit der Fig. 10 (S. 22) der Arbeit

Fig. 3.

Grobes Pulver von Gipskristallen die 2 Stunden bei hellster Rotglut im Platintiegel erhitzt wurden (Estrichgips). (Vergr. ungef. 200 fach.) Je nach der Lage im Tiegel wurden verschiedene Körner ungleich stark umgewandelt. *a, b, c* teilweise noch sogen. totgebrannter Gips, bei *a* und *b* setzt die Bildung der glasigen Umsmelzprodukte (dunkle Pünktchen) erst ein, bei *c* ist die Verglasung bereits weiter fortgeschritten (und ist zwischen gekreuzten Nicols auch die Doppelbruchung teilweise wieder kräftig bemerkbar.) *d* vollständig umgeschmolzene kräftig doppelbrechende Massen mit vorwiegend glasigen Einschlüssen. *e* zeigt die Umwandlungsvorgänge *a—d* am selben Kristallfragment nebeneinander. (1 totgebrannt, 2 beginnende Glastropfenbildung, 3 vollständig verglast, teilweise schwach doppelbrechend, 4 kräftig doppelbrechend unter völliger Vermischung der ursprünglichen Struktur des gebr. Gipses).

von v. GLASENAPP¹, welche Abbildung die Formelemente des gepulverten Estrichgipses (von Euling u. Mack) wiedergibt.

Die von v. GLASENAPP bereits durch gute Mikrophotogramme gestützte Beschreibung des Estrichgipses, welches eine sichere Erkennung und Unterscheidung von bei niederen Temperaturen gebrannten

¹ l. c.

Gipssorten ermöglicht, wird durch die hier ausgeführten Beobachtungen in einigem ergänzt.

Dieser Forscher trennt nämlich im Estrichgips den glasigen Bestandteil strenge von dem doppelbrechenden und hält den ersteren für eine feste Lösung von Kalk im neutralen Sulfat, letzteren für eine körnige Modifikation des (neutralen) Anhydrits. Wie hier gezeigt wurde, geht bei längerem Erhitzen die glasige Modifikation in die doppelbrechende über und ist letzterer gleichfalls eine Mischung von CaO und CaSO_4 , die über das Stadium des isotropen Einschmelzproduktes entstanden ist. Gegenüber Lösungsmitteln sind die glasigen Massen augenscheinlich weniger haltbar als die bereits kristallin gewordenen. Das doppelbrechende Brennprodukt zeigt gleichfalls mit der Dauer des Erhitzens eine Zunahme des CaO -Gehaltes und ist keine Verbindung von konstanter Zusammensetzung. Wird das mikroskopische Bild richtig gedeutet, so erfolgt die Abgabe des SO_3 in den Körnern dort, wo die dunkel erscheinenden Einschlüsse vorhanden sind. Von diesen Stellen scheint dann die Lösung dieser CaO reicheren Teile in die Hauptmasse zu erfolgen und zwar um so schwieriger, je größer der Überschuß an CaO bereits ist. Darauf deutet die Vermehrung der Einschlüsse, ja das Wiederglasigwerden einzelner Körner nach mehrstündigem scharfem Glühen hin. Wird das Glühen längere Zeit hindurch fortgesetzt, so wird schließlich ein Produkt erhalten, das stark trübe bis undurchsichtig glasig ist und einem hohen Gehalt an CaO entspricht. (Ruhiges und rasches Auflösen in verdünntem HCl .)

Im Estrichgips wären somit sowohl die doppelbrechenden, wie die isotropen Teile als Lösungen von CaO in CaSO_4 anzusehen, wobei die isotropen, als die an CaO immer relativ reicheren, nach obigem gelten müssen. Dadurch wird auch die Erklärung des Abbindens von Estrichgips einfacher. Wasser vermag aus jedem Korn, CaO wegzulösen, wodurch ein sehr fein verteiltes, vielleicht anfangs amorphes neutrales CaSO_4 überbleibt, das in diesem feinverteilten Zustand ¹ Wasser unter

¹ G. A. HULET zeigte für Gips, daß in dessen normal gesättigter Lösung bei 25°, 2.631 g pro Liter H_2O , Teilchen von 2μ Größe mit der Lösung im Gleichgewicht waren. Gipspulver dessen Teilchen 0.3μ machen, lieferte vorerst bei derselben Temperatur eine übersättigte Lösung von 3.1315 g pro Liter; es stellte sich aber nach einiger Zeit die für diese Temperatur normale Sättigung von 2.631 g pro Liter ein unter Anwachsen der Körner auf 2μ . — Überall wo demnach feinpulverige CaSO_4 -Massen entweder vorhanden sind (z. B. beim totgebrannten Gips, oder entstehen (Estrichgips), wäre somit die Möglichkeit zur Bildung von Gips aus übersättigten Lösungen gegeben.

Gipsbildung bei ziemlicher Erhaltung der Form aufnehmen kann. Das lange mit Wasser in Berührung belassen des Estrichgipses und das Schlagen der Güsse wird natürlich das Herauslösen des CaO aus tieferen Teilen der Körner und damit das Fortschreiten der Umwandlung in Gips begünstigen.

Die Festigkeit der Estrichgüsse mag dadurch bedingt sein, daß die sehr festen Reste der Estrichgipskörner durch die zu Gips gewordenen Partien, sowie durch den kohlensauren Kalk gut verbunden werden. Gerade der Umstand, daß nicht vorwiegend größere Gipskriställchen, die sperrig ineinander greifen, sondern viel inniger zusammengeschweißte mikroskopisch feine Partikel gebildet werden, dürfte die Ursache der großen Festigkeit und des Abbindens unter scheinbarer Erhaltung der Form der Estrichgipskörner bedingen. Dafür sprechen auch die folgenden Versuche. Der oben beschriebene, aus den Gipskristallen dargestellte Estrichgips wurde zerrieben und blieb einige Tage mit etwas Wasser im offenen Gefaße stehen. Der herausgelöste Kalk schied sich sowohl in zarten Krusten an der Wasseroberfläche, als auf den Fasern und Körnern des Estrichgipses, diese öfter verklebend, ab. Die Struktur dieser Kalkbildungen war traubig nierig, wie gequollen aussehend. Diese Ausbildung des Kalkspates hängt mit der Anwesenheit des Gipses als Lösungsgenossen zusammen. (Kalkwasser wurde das eine Mal mit, das andere Mal ohne Gipszusatz an der Luft einige Stunden stehen gelassen. An der Oberfläche der gipshaltigen Lösung schied sich das CaCO_3 in den unter Mikroskop radial faserigen, traubig nierigen Massen ab, im reinen Kalkwasser war die abgesetzte Kruste ein Aggregat deutlicher Rhomboeder.) Im Estrichgips selbst fanden sich neben den kräftig doppelbrechenden Körnchen, die deutliche Lösungserscheinungen zeigten, auch sich die mehr faserigen Elemente. Dieselben waren, wie Bestimmung der Auslöschungsschiefe und das Verhalten in der Hitze anzeigten, teilweise unter Erhaltung der Form in Gips umgewandelt worden. Es ist nicht zu zweifeln, daß sich im abgebundenen Estrichgips die scheinbar unveränderten Gemengteile in dieser Weise wenigstens zum Teil wieder in Gips verwandelt haben, was natürlich die optische und mikrochemische Prüfung leicht ergeben müßte. Leider hat dem Verfasser kein solches Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestanden. Daß in einem abgebundenen Estrichgipsguß, der (wie die Bestimmung des Wassergehaltes ja zeigt und wie nicht bestritten wird) zum guten Teil aus Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) besteht, die Bildung des letzteren ohne Veränderung des optischen

Kristallisieren mit Alaulösung um (Abbinden mit Formänderung)

Kristallisieren mit Wasser um. (Abbinden mit Formänderung)

a) Roher Gips, Gipsstein, Dihydrat mit 2 Mol. Wasser b) 107° Halbydrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser c) 107—170° im wesentlichen Halbydrat d) 170—200° mehr oder weniger entwässertes Halbydrat, bindet rasch Wasser bis zum Halbydrat e) 200—250 mit geringen Mengen Wasser langsamer bindend, zuerst ebenfalls bis zum Halbydrat f) 250—400° mit geringen Wasserresten träge bindend g) 400—750° wasserfrei, Anhydrit praktisch totgebrannt h) 750—800° Übergang zur körnigen Modifikation des Anhydrits, Beginn der Bildung von Estrichgips i) Estrichgips mit Kryptoform des körnigen Anhydrits k) 900—1000° normaler Estrichgips mit voller Entwicklung des Kornes l) 900—1400° Estrichgips mit zunehmender Größe und Härte des Kornes und steigendem Gehalt an basischem Sulfat	Binden mit Wasser langsam ohne Formänderung
a) Roher Gips, Gipsstein, Dihydrat mit 2 Mol. Wasser b) 107° Halbydrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser c) 107—170° im wesentlichen Halbydrat d) 170—200° mehr oder weniger entwässertes Halbydrat, bindet rasch Wasser bis zum Halbydrat e) 200—250 mit geringen Mengen Wasser langsamer bindend, zuerst ebenfalls bis zum Halbydrat f) 250—400° mit geringen Wasserresten träge bindend g) 400—750° wasserfrei, Anhydrit praktisch totgebrannt h) 750—800° Übergang zur körnigen Modifikation des Anhydrits, Beginn der Bildung von Estrichgips i) Estrichgips mit Kryptoform des körnigen Anhydrits k) 900—1000° normaler Estrichgips mit voller Entwicklung des Kornes l) 900—1400° Estrichgips mit zunehmender Größe und Härte des Kornes und steigendem Gehalt an basischem Sulfat	mit Wasser keine Erhärtung oder schwache

Stückgips

Halbydrat mit zum Teil isomorpher Beimischung von löslichen Anhydrit. vorwiegend löslicher Anhydrit. löslicher Anhydrit gemischt mit unlöslichem Anhydrit. unlöslichem Anhydrit mit etwas löslichem Anhydrit. 400—600° unlöslicher Anhydrit. 600—800° unlöslichem Anhydrit mit anfänglich glasigen, basischen Umschmelzprodukten. Beginn der Zersetzung des CaSO_4. mit zunehmender Temperatur oder bei gleicher Temperatur mit der Brenndauer reichert sich CaO anscheinend in Form einer festen Lösung im CaSO_4 an. Das Einschmelzen geht über eine glasige Ausbildung vor sich an deren Stelle dann kräftig doppelbrechende Massen treten, die auch gegen Lösungsmittel stabiler sind als das Glas. Beim Abbinden des Estrichgipses wird CaO herausgelöst das zu CaCO_3 wird. Der dadurch aufgelockerte Rest geht vorwiegend unter Formerhaltung in Gips über.	Halbydrat mit zum Teil isomorpher Beimischung von löslichen Anhydrit. vorwiegend löslicher Anhydrit. löslicher Anhydrit gemischt mit unlöslichem Anhydrit. unlöslichem Anhydrit mit etwas löslichem Anhydrit. 400—600° unlöslicher Anhydrit. 600—800° unlöslichem Anhydrit mit anfänglich glasigen, basischen Umschmelzprodukten. Beginn der Zersetzung des CaSO_4. mit zunehmender Temperatur oder bei gleicher Temperatur mit der Brenndauer reichert sich CaO anscheinend in Form einer festen Lösung im CaSO_4 an. Das Einschmelzen geht über eine glasige Ausbildung vor sich an deren Stelle dann kräftig doppelbrechende Massen treten, die auch gegen Lösungsmittel stabiler sind als das Glas. Beim Abbinden des Estrichgipses wird CaO herausgelöst das zu CaCO_3 wird. Der dadurch aufgelockerte Rest geht vorwiegend unter Formerhaltung in Gips über.

Verhaltens (Doppelbrechung, Auslöschung) der ursprünglichen Körner vor sich ginge, ist mineralogisch unmöglich. Aus präzipitiertem Gips erzeugter Estrichgips, der einige Tage im verschlossenen Gefäß unter Wasser stand, schieden sich vereinzelt Gipskriställchen ab; die ursprünglichen rundlichen bis lappigen Körner waren deutlich korrodiert, das überstehende Wasser stark alkalisch. Das gleiche Material am Objektträger, in mit Wasser versetztem Glycerin aufbewahrt, zeigte deutliche Lösungserscheinungen und beginnende Störung im optischen Verhalten. Besonders energisch lösend und in Gips rückverwandelnd wirkt ein Zusatz von verdünnter HCl. Nach ein-tägigem Stehen der Probe war die Hälfte der Körner bereits zu Gips geworden, der in zierlichen Rosetten sich ausschied.¹ Die Reste der Körner waren durchwegs stark korrodiert und zeigten dabei Formen und Auslöschungserscheinungen, die auf einen niederen Symmetriegrad als rhombisch hinweisen.

Die Säure von gleicher Konzentration zu aus Halbhydrat hergestelltem totgebrannten Gips zugegeben, bewirkte reichlich Gipsausscheidung. Pulver von natürlichem Anhydrit in gleicher Weise behandelt, zeigte leichte Korrosion der Körner, aber noch keine Gipsausscheidung. Zugabe von positiven Katalisatoren, z. B. Kali-alun zum Estrichmörtel ruft nach ROHLAND² und v. GLASENAPP eine starke Beschleunigung des Abbindens hervor. Die Struktur der abgebundenen Masse ist aber die des hydratisierten Stuckgipses (Bildung deutlicher Gipsnadelchen).

M. v. GLASENAPP² gibt eine Übersicht über die Brennprodukte des Gipses. Rechts neben dieser Zusammenstellung sind die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung vergleichsweise beige-
stellt. (Siehe S 357.)

Das Resultat vorliegender Arbeit läßt sich in folgendem zusammenfassen:

Gips geht beim Erhitzen in das rhombische Halbhydrat über, das sich ab ungefähr 140° C weiter entwässert, wobei anscheinend isomorphe Mischungen zwischen Halbhydrat und löslichem An-

¹ Doch spielt hier offenbar die Konzentration der Säure eine ziemlich Rolle, da bei einem ähnlichen mit mehr Säure genommenen Versuch keine Gipsnadeln erhalten wurden. CaCl_2 in erheblicher Menge anwesend drückt eben die Lösungsfähigkeit des CaSO_4 bedeutend herab. (CAMERON und BELL, Calcium sulphate in aqueous solutions N. S. Dep. of Agriculture.

² Studien über Stuckgips, totgebrannten und Estrichgips. Verlag der Tonindustrie-Zeitung, Berlin 1908.

hydrit entstehen, bis bei 200—220° vorwiegend der letztere gebildet ist. Dieser wird bei Berührung mit Wasser sofort wieder Halbhydrat, bei stärkerem Erhitzen aber geht löslicher Anhydrit ziemlich rasch in den unlöslichen über, der mit dem natürlichen Anhydrit wohl identisch ist. Bei der Umwandlung des Gipses zu Halbhydrat erfolgt ein Umkristallisationsprozeß, der, wenn das Kristallwasser am Entweichen als Dampf behindert wird, vorwiegend in Richtung der *c*-Achse der Gipskristallkörner verläuft und zur Bildung von seidenglänzenden Fasern führt. Infolgedessen sind in Pulver von gebranntem Gips (Stuckgips und totgebranntem Gips) zweierlei Formelemente zu unterscheiden: glänzende Faserbündeln und matte (unter Mikroskop fleckig polarisierende) Fragmente von Blättchen, bestehend aus eng aneinander schließenden, durchstäubten sternförmigen Aggregaten von Halbhydratnadelchen. Sie entsprechen jenen Teilen des Gipses, bei denen das Kristallwasser leicht entweichen konnte. Diese Strukturen bleiben auch beim Totbrennen des Gipses erhalten. Beim stärkeren Glühen tritt Umschmelzung des CaSO_4 unter SO_3 -Abgabe ein und schreitet die Zersetzung mit der Dauer des Glühens fort, doch werden die ursprünglich glasigen Umschmelzungsprodukte mit der Zeit wieder kristallin, allerdings anscheinend um so schwieriger, je mehr überschüssiges CaO bereits vorhanden ist. Während bei Vermengung des Halbhydrats mit Wasser, der neu entstehende Gips sich in feinen Kristallnadelchen sehr bald ausscheidet,¹ tritt bei dem bis zur Sinterung gebrannten Gips unter Einwirkung des Wassers eine Abgabe von CaO ein, wobei aufgelockertes zum Teil feinpulveriges CaSO_4 übrig bleibt, das nach geraumer Zeit unter Wasseraufnahme in äußerst feinstruierte fest aneinanderschließende Gipsmassen übergeht. Da der leicht in Lösung gehende Ätzkalk bei Luftzutritt als CaCO_3 ausscheidet, kann der Auslaugungsprozeß des CaO bei Verhinderung des Austrocknens immer tiefer in die Körner des Estrichgusses eindringen und so die Gipsbildung fortschreiten.

Die mikroskopische Unterscheidung der einzelnen Sorten des gebrannten Gipses kann einfach in der Weise geschehen, daß ein wenig des Pulvers am besten in Paraffinöl am Objektträger bei aufgelegtem Deckgläschen erhitzt wird. Wasserabgabe und Entstehen des löslichen Anhydrits, letzterer kenntlich an der schleierhaften Kontur

¹ Nach CAVAZZI spielt bei der Verfestigung des gebr. Gipses auch gelatines CaSO_4 eine Rolle. Vgl. Referat *Chem. Centrbl.* 1913 I, 885—886.

spricht für Stuckgips. Pulver von totgebranntem Gips zeigt die gleiche Struktur der Körnchen wie Stuckgips, liefert aber beim Erhitzen kein Wasser und zeigt die mit Entstehen des löslichen Anhydrits bedingten optischen Veränderungen (Steigen der Doppelbrechung, bedeutendes Fallen der Lichtbrechung) nicht. Bis zu Sinterung gebrannter, sogenannter echter Estrichgips, reagiert wenn das Pulver mit Wasser zerrieben wird, basisch, zeigt kräftig doppelbrechende, doch auch schwach bis einfachbrechende harte Körner. Die Formelemente des Stuckgipses sind überhaupt verschwunden oder, wenn der Estrichgips bei niederer Temperatur gebrannt wurde, nur in teilweise gesinterten und von zumeist isotropem Tröpfchen durchsetzten Relikten vorhanden. Erhitzen in Öl am Objektträger läßt keine Wasserdampfabgabe wahrnehmen.

Es empfiehlt sich die Anfertigung von Vergleichspräparaten aus dem mit HNO_3 rein dargestelltem Halbhydrat, das am Objektträger in Paraffinöl erhitzt, erst löslichen dann unlöslichen Anhydrit gibt von Form der sechsseitigen Halbhydratsäulchen, doch mit den charakteristischen Änderungen in Doppelbrechung und Lichtbrechung. Erhitzen der Halbhydratkriställchen im Tiegel einige Zeit auf schwache Rotglut liefert Vergleichsmaterial für totgebrannten Gips. Dasselbe stärker (am besten gegen Weißglut) erhitzt, gibt die verschiedenen, im echten Handelsestrich anzutreffenden isotropen bis kräftig doppelbrechenden, basisch reagierenden Körner.

Die Untersuchung wurde ausgeführt in den Laboratorien der Lehrkanzel für Mineralogie und Geologie wie der Lehrkanzel für anorganische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.

Den Vorständen der genannten Institute, den Herren Professoren Hofrat Dr. F. TOULA und Dr. M. BAMBERGER bin ich für das bereitwilligste Zurverfügungstellen aller notwendigen Hilfsmittel zu großem Danke verpflichtet.

*Wien, Institut für Mineralogie und Geologie der technischen Hochschule,
Ende Juli 1914.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1914.