

Z. Deutsche Geol. Ges. 43 1891

6. Ueber den Dimorphismus der Magnesia.

VON HERRN F. RINNE in Berlin.

In kalkigen Auswürflingen des Monte Somma fand SCACCHI das von ihm Periklas genannte Mineral, dessen chemische Analyse MgO mit beigemischtem FeO ergab.

Die Kryställchen, welche aus dem umgebenden Kalke leicht durch Salzsäure, von der sie selbst nur schwierig angegriffen werden, herauszulösen sind, stellen Würfel und Oktaëder dar. Es liegt mithin in ihnen die reguläre Entwicklungsform der Magnesia vor. Die optische Untersuchung bestätigt die Zugehörigkeit der Krystalle zu den in jeder Richtung optisch isotropen Körpern, denn sowohl Spaltblättchen des Minerals, die nach den Ebenen des Würfels leicht herzustellen sind, als auch sämtliche beliebig im Gesteinsdünnschliffe getroffenen Durchschnitte erweisen sich als nicht doppelbrechend.

Somit entspricht das Magnesiumoxyd in seiner regulären Ausbildung als Periklas ganz den gleichartig zusammengesetzten Oxyden des Nickels, Mangans, Cadmiums, die in den natürlichen Krystallen des Bunsenits, Manganosits und den künstlichen des Oxydes des letzterwähnten Metalles in gleichfalls regulärer Formentwicklung bekannt sind.

Im Hinblick auf die ganz ähnlichen, regulären Sulfide der erwähnten Metalle, zu denen dann noch das Zink hier hinzuzufügen und deren wichtigster Vertreter die Zinkblende ist, liegt die Frage nach der geometrischen Symmetrie im Rahmen des regulären Systems nahe, die dem regulären Magnesiumoxyd zukommt. Da nun am Periklas ausser Würfel und Oktaëder keine Gestalten vorhanden sind, welche durch ihre Vertheilung auf das Vorhandensein einer tetraëdrischen Hemiedrie einen Schluss zu machen erlauben und das Oktaëder selbst keine sicheren Anzeichen für einen solchen darbietet, so ist die physikalische Untersuchung geboten. Dieselbe wird durch die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach dem Würfel erleichtert. Charakteristische Aetzfiguren wurden mit starker Salzsäure erzielt. Der Periklas erforderte zur Herstellung der Aetzerscheinungen auf den Würfelplättchen ein Kochen der letzteren in der erwähnten Säure in der Dauer von etwa 5 Minuten.

Da die scharf ausgebildeten Figuren nach den Ebenen des Würfels und denen des Rhombendodekaëders symmetrisch sind, welche die geätzte Fläche senkrecht durchschneiden, so muss hiernach der Periklas in die vollflächige Abtheilung des regulären Systems gestellt werden. Die Umgrenzung der Aetzfiguren stellt ein Quadrat dar, dessen Seiten der rechteckigen Umrandung des Plättchens, welche durch Anspalten der Würfelflächen erzielt ist, parallel gehen. Das Quadrat der Aetzfiguren ist durch zwei diagonale Linien getheilt. Die Gestalt der Aetzfiguren ist mithin durch eine Gestalt aus der Zone der Würfelkante ($\infty 0 \infty (100) : \infty 0n (011) \infty 0 (110)$) bedingt.

Es ist der Schluss auf eine vollflächige Ausbildung des Periklas auf diese bestgebildeten Aetzfiguren gegründet. Wie bei vielen Aetzversuchen kommen auch hier Verzerrungen nicht selten vor, die durch ungleich grosse Ausbildung der Aetzflächen hervorgerufen sind.

Der Vergleich des Magnesiumoxydes als Periklas und des Zinksulfides als Zinkblende führt mithin zwar zur Gleichheit der Systeme aber nicht zur Identität der engeren Abtheilung in der Grenze desselben Systems.

Es sei daran erinnert, dass auch in den Spaltungsverhältnissen der beiden Körper eine Verschiedenheit in der Natur derselben zu Tage tritt. Die dodekaëdrische Spaltbarkeit der Zinkblende ist gleich ausgezeichnet wie die hexaëdrische des Periklas.

Zu einem weiteren Vergleichspunkte zwischen dem Magnesiumoxyd und dem Zinksulfid führt die Erwägung, dass von letzterem auch eine hexagonale Krystallform im Würtzit bekannt ist. Die Ausbildung in regulärer sowohl als auch hexagonaler Form ist nach den bisherigen Erfahrungen für solche sich entsprechende Oxyde und Sulfide als möglich gegeben, und es steht zu erwarten, dass man diese beiden Entwicklungen bei den Sulfiden und Oxyden des Zinks, Cadmiums, Mangans, Eisens, Nickels u. s. w. in vollständiger Reihe kennen lernen wird. Das Magnesium gliedert sich ohne Schwierigkeit den obigen Metallen an, indess hat die Erfahrung in diesem Falle die Theorie nur insofern bestätigt, als von den hierher gehörigen zwei regulären und zwei hexagonalen Körpern erst einer in der Natur im Periklas bekannt ist. Die künstliche Darstellung des krystallisirten Magnesiumoxyds, wie sie EBELMEN, DAUBRÉE, DUMAS, DEBRAY ST. CLAIRE-DEVILLE und anderen gelang, führte stets zur Bildung der regulären Form.

Verfasser suchte nun gleichfalls zu krystallisirtem Magnesiumoxyd zu gelangen und schlug dabei einen besonderen Weg ein. Die Methode beruht auf einer künstlichen Pseudomorphosenbildung,

ähnlich der, die bei den Zeolithen angewandt werden kann¹⁾. Sie besteht darin, krystallisirten Substanzen durch Temperaturerhöhung verflüchtigbare Stoffe, z. B. Wasser, zu entziehen, ohne das Krystallgebäude derart zu erschüttern, dass ein Zusammensturz des letzteren eintritt. Zeolithe geben ihren Gehalt an Wasser leicht mehr oder weniger vollständig beim Erhitzen ab. Hierbei werden die vorher klaren Krystalle bald trübe. Die unansehnlichen Erhitzungsproducte lassen sich indess sehr leicht durch Bedecken mit einem Tröpfchen Oel klären, und dieselben zeigen dann, dass nicht, wie man vermuthen möchte, ein wirres Haufwerk der einzelnen Theilchen, vielmehr eine in ihren Theilen wohlgeordnete, krystallisirte Verbindung vorliegt, deren bestimmte chemische Zusammensetzung sich im Hinblick auf die Natur der verflüchtigten Bestandtheile ergibt. Der Rest stellt somit eine Pseudomorphose nach der ursprünglichen Substanz dar. Da die Theile der nun vorliegenden Verbindung in gesetzmässiger und paralleler Stellung zu einander sich befinden, so ist ihre physikalische Natur leicht zu untersuchen. Als Ausgangsobject zur Darstellung des Magnesiumoxyds nach der besprochenen Methode bietet sich das in der Natur krystallisirt vorhandene Magnesiumhydroxyd ($Mg(OH)_2 = MgO \cdot H_2O$), der Brucit, dar. Dieses hexagonal krystallisirende Mineral wird beim Erhitzen trübe und verliert hierbei, wie die chemische Analyse erkennen lässt, vollständig das in seiner Constitution enthaltene Wasser.

Es liegt mithin nach dem Erhitzen MgO vor.

Die trüben Blättchen bewahren bei und nach der Temperaturerhöhung ihren Zusammenhalt. Indess deutet eine Verminderung ihrer Härte bereits eine innere, physikalische Veränderung an. Beim Berühren mit einer Nadel sind sie weich wie Leder oder Filz anzufühlen.

Bedeckt man die trüben Blättchen mit einem Tropfen Oel, so werden sie soweit durchsichtig, dass sie im durchfallenden Lichte untersucht werden können.

Der ursprünglich vorliegende Brucit liess in seinen Spaltblättchen nach der Basis das Verhalten eines optisch einaxigen Körpers erkennen. In Folge des grossen Unterschiedes zwischen ω und ϵ ²⁾ tritt das schwarze Kreuz schmalarmig und scharf

¹⁾ F. RINNE. Ueber die Umänderungen, welche die Zeolithe durch Erwärmen bei und nach dem Trübewerden erfahren. Sitzungsber. der königl. preuss. Akademie d. Wissensch., 1890, XLVI, p. 1163.

²⁾ M. BAUER bestimmte für rothes Licht

$$\omega = 1,560$$

$$\epsilon = 1,581.$$

heraus. Die Beobachtung vermittelt des in das umgewandelte Polarisationsmikroskop eingeschalteten Gyps- oder Glimmerblättchens lässt den positiven Charakter der Doppelbrechung erkennen. Das durch Erhitzen getrübe und wieder in Oel geklärte Blättchen zeigt, dass auch bei dem in Rede stehenden Versuche die Ablösung des Wassergehaltes aus dem Brucitmolekül keinen Zusammensturz des Krystallgebäudes herbeigeführt hat. Man bemerkt in den nunmehr vorliegenden Magnesiablättchen gleichfalls noch das schwarze Interferenzkreuz der optisch einaxigen Substanzen. Doch unterscheidet sich letzteres von dem des ehemals vorhandenen Brucites durch die bedeutendere Breite der Kreuzesarme. Die Doppelbrechung ist mithin erheblich niedriger geworden. Ausserdem ist auch ihr Charakter umgeschlagen. Das Gypsblättchen lässt nämlich den positiven (rechten, oberen) Quadranten zwischen den Armen des Interferenzkreuzes gelb, den negativen blau erscheinen, ein Zeichen für negative Doppelbrechung.

Es liegt mithin ein einaxiger Körper in der vollkommenen, künstlichen Pseudomorphose von Magnesiumoxyd nach Brucit vor. Die Theilchen liegen nach wie vor parallel, da das Interferenzkreuz beim Verschieben der Platte unbeweglich bleibt. Die Lage der optischen Axe des einaxigen Magnesiumoxydes fällt mit der des Brucites zusammen.

Man kann nun zwar mit Hülfe der optischen Methode nicht zwischen hexagonalen und den, wie diese optisch einaxigen, tetragonalen Körpern unterscheiden und so für das vorliegende, einaxige Magnesiumoxyd das System feststellen, indess dürfte es kein unberechtigtes Wagniss sein, im Hinblick auf die allein im hexagonalen und nicht im tetragonalen Systeme krystallisirenden, dem Magnesiumoxyd entsprechenden, verwandten Körper wie Zinkoxyd (Zinkit), Berylliumoxyd, Eis und Zinksulfid (Würtzit), Cadmiumsulfid (Greenockit), Nickelsulfid (Millerit) u. s. w. auch für das hergestellte einaxige Magnesiumoxyd das hexagonale Krystallsystem anzunehmen. —

Dem Verfasser scheint ein besonderer Umstand bezüglich der theoretischen Form des hexagonalen Magnesiumoxydes und der durch Messungen sicher gestellten des Brucites wesentlich zu sein zur Erklärung der leichten Umstellung des Brucites in einaxiges Magnesiumoxyd unter Beibehaltung der äusseren Krystallform. Es erscheint eine solche Pseudomorphosenbildung vollkommenster Art von vorn herein dann erklärlich, wenn das entstehende Erhitzungsproduct und das Ausgangsmaterial geometrische Aehnlichkeiten besitzen, d. h. auf ähnliche Krystallformen zurück-

geführt werden können. Im vorliegenden Falle ist für den Brucit die Krystallgestalt durch den Winkel

$$R (10\bar{1}1) \text{ o}R (0001) = 119^{\circ} 39'$$

gegeben. Für das hexagonale Magnesiumoxyd ist ein Schluss unter Berücksichtigung seines offenbar bestehenden Isomorphismus mit dem Zinkit erlaubt, dessen Winkelverhältnisse nicht wesentlich von denen der hexagonalen Magnesia abweichen können. Der entsprechende Winkel ist

$$P (10\bar{1}1) \text{ o}P = 118^{\circ} 6'$$

Die Aehnlichkeit ist eine grosse¹⁾. Sie ist gewiss nicht ohne Einfluss bei der beschriebenen Umstellung, welche beim Erhitzen in der Brucitmasse sich vollzieht.

¹⁾ Auf die Aehnlichkeit in den Axenverhältnissen des Zinkits und Brucits hat bereits GOLDSCHMIDT (Index der Krystallformen der Mineralien, p. 342) hingewiesen.
