Mischkristalle des Systems $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$, mit der Emaniermethode untersucht

Von HERBERT KALLWEIT*

(Z. Naturforschg. 4a, 140—149 [1949]; eingegangen am 15. Januar 1949)

Herrn Professor Otto Hahn zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet

1. In den rhombischen Mischkristallen $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$ verschiebt sich die Temperatur für die kristallographische Umwandlung Aragonit- Calcit linear mit dem Mengenverhältnis der Komponenten.

2. Die untersuchten rhombischen Mischkristalle sind bis zu der Zusammensetzung 50/50 Mol-% monotrop. Das System 10/90 zeigt reine Enantiotropie. An der Kombination $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$ 30/70 Mol-% tritt eine komplexe Umwandlungserscheinung auf, die durch das Einfrieren der Hochtemperaturmodifikation beim Abkühlen auf Raumtemperatur bedingt ist.

3. Der hexagonale Calcit wird erst durch beträchtliche Mengen eingelagerten Strontiumcarbonats in den rhombischen Gittertyp gezwungen. Nach dem vorliegenden Befund sind dazu über 30 Mol-% SrCO_3 erforderlich; bei einem Gehalt von 50 Mol-% SrCO_3 entstanden trotz der Calcit-Fällungsbedingungen immer rhombische Mischkristalle. In diesem Zusammenhang tritt ein Effekt auf, der zu der Ausbildung von Gitterstörungen in Beziehung gesetzt wurde.

4. Die Gitterstörungen werden weiterhin an Carbonaten beobachtet, die durch Zersetzen von Erdalkalioxalaten im Hochvakuum entstehen. Es ergeben sich dabei einige kristallographische Besonderheiten. Dargestellt wird, daß die Gitterausbildung der Mischkristalle 30/70 abhängig ist vom Verlauf der Oxalatzersetzung. Sie sind hexagonal, wenn der Oxalatumsatz im Vakuum vor sich geht, dagegen rhombisch, wenn sie unter Atmosphärendruck entstehen.

5. Auf den *Spaltungsvorgang* der Mischkristalle spricht die Emaniermethode, wie sie hier zur Anwendung kommt, nicht hinreichend deutlich an.

Das CaCO_3 kristallisiert je nach seiner Entstehungsgeschichte im hexagonalen Calcit- oder im rhombischen Aragonit-Typ. Beim Erhitzen ist die hexagonale Form bis zu ihrer Spaltung in CaO und CO_2 kristallographisch beständig. Die rhombische dagegen ist instabil und lagert sich bei höherer Temperatur (etwa 490°)** zum hexagonalen Calcit um. Diese Verwandlung ist monotrop, d. h. der durch Erhitzen aus dem rhombischen Aragonit entstandene hexagonale Calcit bildet sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht wieder in Aragonit zurück.

* Die Arbeit wurde im wesentlichen im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt. Hrn. Prof. O. Hahn gilt mein besonderer Dank für seine ständige Anteilnahme am Fortgang der Arbeit. Der Telefunken-Gesellschaft, insbesondere den HHrn. Direktoren Dr. M. Weth und Dr. W. Statz danke ich für ihre Förderung und für die Gewährung von Hilfsmitteln. — Anschrift des Verf.: Ulm a. D., Telefunken-Röhrenwerk, Söflinger Straße 96.

Diejenige Verbindung, die dem CaCO_3 im chemischen Bautyp, im Gittertyp der Kristalle und in bezug auf die Ionengröße der Kristallelemente am nächsten steht, ist das Strontiumcarbonat (SrCO_3). Das Strontiumcarbonat kristallisiert unter Normalbedingungen nur im rhombischen System. Bei höherer Temperatur (etwa 810°) wird es ebenfalls hexagonal, jedoch ist diese Umwandlung im Gegensatz zu der des rhombischen Aragonits (CaCO_3) enantiotrop, d. h. beim Abkühlen unter dem Umwandlungspunkt wird es wieder rhombisch¹.

Nun ist es bekannt, daß das CaCO_3 unter geeigneten Voraussetzungen² sowohl mit hexagonal wie auch mit rhombisch kristallisierenden Verbindungen Mischkristalle zu bilden vermag. Dar-

** Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

¹ H. E. Böcke, Mitt. naturf. Ges. Halle 3, 1 [1913].

² Z. B. Klockmann u. Ramdohr, Lehrbuch der Mineralogie, 11. Aufl., S. 419.

über hinaus kann es den eingebauten Substanzen einen für sie instabilen Gittertyp aufzwingen, so daß z. B. unter Normalbedingungen rhombisch kristallisierende Substanzen — u. a. auch das SrCO_3 — dann im hexagonalen System erscheinen.

Unter diesen Voraussetzungen sollten zunächst einmal drei Fragen behandelt werden:

1. Wie verschiebt sich in rhombischen Mischkristallen des Systems $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ mit dem Mischungsverhältnis die Temperatur für die Umwandlung rhombisch-hexagonal?
2. Bei welchem Mischungsverhältnis in der rhombischen Mischkristallreihe erfolgt mit ansteigendem Strontiumgehalt der Übergang von der Monotropie des CaCO_3 zu der Enantiotropie des SrCO_3 ?
3. Bis zu welchem Mischungsverhältnis der Mischkristallreihe kann das CaCO_3 , wenn es unter Bedingungen gefällt wird, die den hexagonalen Calcit entstehen lassen, das mitgefällte SrCO_3 in den gleichen Gittertyp zwingen?

Darüber hinaus wurde beobachtet:

4. daß bestimmte Fällungsbedingungen der Carbonate einen Effekt verursachen, der beträchtliche Gitterstörungen vermuten ließ. Er wurde an Carbonaten weiter verfolgt, die durch Zersetzung von Erdalkalioxalaten entstanden;
5. wie weit die Emaniermethode die CO_2 -Abgabe der Mischkristalle anzeigt.

Für die Durchführungen dieser Untersuchungen wurde aus den zur Verfügung stehenden dynamischen Verfahren die Emaniermethode von O. Hahn³ angesetzt. Zur Erhärtung der Ergebnisse dienten Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Die Grundlagen der *Emaniermethode*⁴ und ihre Handhabung sind im Schrifttum ausführlich dargestellt. Hier sind die Grundzüge nur kurz zusammengefaßt.

Eine Substanz, der eine Emanation bildende Atomart in möglichst homogener Verteilung eingelagert ist, läßt je nach ihrer inneren oder äußeren Beschaffenheit einen mehr oder weniger großen Anteil der

in ihr entstehenden Emanation nach außen entweichen; dieser kann in einer geeigneten Versuchsanordnung gemessen werden. Das Emaniervermögen (EV), das Verhältnis der aus einer aktivierten⁵ Substanz herauskommenden zu der insgesamt in ihr gebildeten Emanationsmenge, ist abhängig von zwei Fortbewegungsmöglichkeiten der Emanation, der Diffusion und dem radioaktiven Rückstoß.

Der Diffusionsanteil des Emaniervermögens spricht auf die Ausbildung der inneren Struktur kristallisierter und amorpher Substanzen an und ändert sich mit ihr. So wird die Wanderung der Emanationsatome aus dem Bestand amorpher Substanzen und aus Gittern stark fehlgeordneter Kristalle leichter vorangehen als aus gut ausgebildeten Kristallen. Sie wird weniger behindert bei thermischer Auflockerung der Wirtssubstanz oder im Augenblick ihrer polymorphen Umwandlung, wenn also Verlagerungen der Bausteine ebenfalls eine Lockerung des Gefüges hervorrufen. Bei konstitutiven Veränderungen, wie Wasser- oder Gasabgabe, kann der Diffusionsanteil durch Mitführung von Emanation verstärkt werden. Der Rückstoßanteil des EV dagegen ist von der Oberflächenentwicklung des aktivierten Materials abhängig. In dem üblichen Meßverfahren, wie es auch hier Anwendung fand, werden beide Anteile des Emaniervermögens immer gemeinsam erfaßt.

Während der Messung selbst strömt ein Gas mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch die Apparatur und trägt die aus dem Präparat entweichende Emanation mit sich fort in das Alpha-Strömungselektroskop. An ihm werden laufend die vom Emanationszerfall herrührenden Ionisierungsstärken sowie deren relative Änderungen bestimmt. Da das Trägergas eine endliche Geschwindigkeit besitzt, vergeht Zeit, bis die beispielsweise im Augenblick einer Umwandlung freigegebene Emanation von der Substanz weg bis in das Elektroskop geführt wird. Die gemessene Umwandlungstemperatur liegt demnach etwas höher als ihr wahrer Wert. Das ist unter anderem⁶ in Rechnung zu setzen beim Vergleich der unten angegebenen Daten mit solchen, die nach anderen Verfahren gewonnen werden.

Die Herstellung der rhombischen Mischkristalle

Die rhombischen Mischkristalle wurden nach der Vorschrift *Roses* für die Gewinnung von Aragonit⁷ gefällt. Und zwar wurden 2-proz. Erdalkalinitratlösungen, denen eine ausreichende Menge ThX-Nitrat ⁸ zugesetzt war, unter Rühren von Hand in feinem Strahl in 4-proz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gegeben. Die Fällungstemperatur betrug 75° . Da sich das $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ langsam zersetzte, wurde ein beträchtlicher Überschuß davon angewandt. Der einzelne An-

³ O. Hahn, Naturwiss. 17, 296 [1929].

⁴ Vgl. z. B. M. Heckter, Glastechn. Ber. 12, 156 [1934]; K. E. Zimens, Z. physik. Chem., Abt. B 37, 231 [1937]; S. Flüggé u. K. E. Zimens, Z. physik. Chem., Abt. B 42, 179 [1939].

⁵ D. h. mit einer geeigneten radioaktiven Atomart versetzt.

⁶ Vgl. auch Flüggé u. Zimens⁴.

⁷ Gmelin, Hb. anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. II, 2, S. 324.

⁸ ThX ist das die Thoremation liefernde Radioisotop.

satz ergab jeweils eine Carbonatmenge von etwa 2 g. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit einem Liter heißen Wassers gewaschen, schließlich auf der Nutsche gesammelt und 2 Stdn. im Trockenschrank belassen (bei 120°).

Röntgenographische Kontrollen — Debye-Scherrer-Aufnahmen — ergaben, daß alle auf diese Art hergestellten Carbonate erwartungsgemäß einheitlich im rhombischen System kristallisierten.

Es wurde für wesentlich gehalten, die Nitrate zur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung zuzugeben. Die Löslichkeiten des CaCO_3 und SrCO_3 unterscheiden sich nämlich voneinander. Es sollte auf diese Weise vermieden werden, daß sich während des Fällungs-Verlaufes in den Mischkristallen die leichter lösliche Komponente anreichert.

Nach analytischem Befund hatten geeignet ausgesonderte Proben vom Anfang, von der Mitte und vom Ende einer Fällung immer die gleiche, der Einwaage entsprechende Zusammensetzung, wenn die Fällungsrichtung „Nitrate zum $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ “ eingehalten wurde. Beim Zugeben des Carbonates zum Nitrat dagegen wichen die Ca- und Sr-Werte der ersten und letzten erfaßbaren Anteile einer Fällung beträchtlich vom Durchschnittswert ab, und zwar so, daß der Ca-Wert des ersten Anteils der Fällung ziemlich hoch und gegen Ende der Fällung recht niedrig lag (Anfang: 68,8 Mol-% CaCO_3 , 31,1 Mol-% SrCO_3 ; Ende: 33,1 Mol-% CaCO_3 , 66,7 Mol-% SrCO_3 ; Durchschnitt einer Gesamtfällung 50/50 CaCO_3 , SrCO_3).

Die gewählte Fällungsrichtung schaltet also die Unsicherheit aus, daß ein Gang in der Zusammensetzung der Mischkristalle einer Fällungscharge ein Verwaschen von Umwandlungseffekten bewirkt.

Unter den genannten Bedingungen wurden Mischkristalle gefällt, die 90 Mol-% CaCO_3 und 10 Mol-% SrCO_3 enthielten (90/10 CaCO_3 , SrCO_3), weiterhin solche der Zusammensetzung 70/30, 50/50, 30/70 und 10/90. Zusätzlich wurden rhombisches CaCO_3 (Aragonit) und SrCO_3 (Strontianit) für sich hergestellt, obwohl beide bereits von Zimens mit der Emanationsmethode untersucht worden sind. Es ist aber häufig beobachtet worden, daß scheinbar geringfügige Abweichungen in der Präparatgewinnung Unterschiede an den EV-Kurven hervorrufen. Die Wiederholungen wurden also ausgeführt, um einen sicheren Vergleich für den Gang der Erscheinungen in der Mischkristallreihe zu haben.

Die Kristallausbildungen der einzelnen Mischungen sowie die der Komponenten wichen nicht wesentlich voneinander ab. Im Durchschnitt erschienen die Kristalle unter dem Mikroskop als $\sim 10 \mu$ lange Nadeln oder als gestreckte, verästelte Partikel.

Die Kurven 1–6* geben die Änderungen des Emanationsvermögens (Ordinate) mit der thermischen Behandlung (Abszisse) bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10–12° pro Minute. Das EV wurde nach der Strömungsmethode⁹ bestimmt. Als Trägergas für

die Emanation diente Kohlensäure, die Präparate befanden sich daher während der Messungen in einer CO_2 -Atmosphäre. An den Kurven Nr. 1 und 6 für die Komponenten der Mischkristallreihen ist die monotrope Umwandlung des rhombischen CaCO_3 bei 490°¹⁰ sehr gut zu erkennen, der deutliche Richtungswechsel bei 920° (Kurve Nr. 6) ist durch die enantiotrope Veränderung des SrCO_3 hervorgerufen. Bei 940° (Nr. 1) bzw. 1270° (Nr. 6) wird auffällig verschiedenartig angezeigt, daß der Zerfall¹¹ der Carbonate in Oxyd und Kohlensäure beginnt.

An den Kurven Nr. 2 und 3 ist festzustellen, daß die Spitze der Aragonit-Umwandlung unter dem Einfluß des eingebauten Strontiums bereits bei dem Verhältnis 90/10 um 70° zu höherer Temperatur verschoben ist. Der fortschreitende Strontiumzusatz macht sich in Kurve Nr. 3 in dem Mischungsverhältnis 70/30 in verstärktem Maße geltend.

Ähnelten sich die Kurven bisher in ihrem ersten Teil, der vorläufig allein betrachtet werden soll, so ändert sich das Bild, wenn die Komponenten das Carbonatgitter im molaren Verhältnis 1:1 erfüllen (Nr. 4). Die erste hochreichende Spitze ist verschwunden, geblieben ist ein scharfer Knick bei 590°. Was mit dem Präparat 50/50 eingeleitet wurde, kommt an der Mischung 30/70 noch deutlicher heraus, nämlich ihr Angleichen an die SrCO_3 -Kurve. Wie bei dieser wird an den Präparaten 30/70 (Nr. 5) und 10/90 die Umwandlung nur durch einen sehr schwachen EV-Abfall und eine Änderung in der Steigung des Kurvenzuges deutlich.

Die bisher betrachteten Kurvenbereiche für die Mischkristalle ähnelten in ihrer Eindeutigkeit denen der Komponenten so weit, daß niemals der Eindruck entstand, es könnten sich durch etwaige Entmischungen unübersichtlichere Verhältnisse gebildet haben.

Werden die experimentell gefundenen Werte für die Aragonit-Calcit-Umwandlung der Mischkristalle der prozentualen Zusammensetzung zugeordnet, so findet man eine Abhängigkeit beider Größen, die sich recht genau mit einer Beziehung folgender Form deckt:

$$\text{Gesuchter Umwandlungspunkt eines rhombischen Mischkristalls} = \frac{a t_{\text{ca}} + b t_{\text{sr}}}{100}.$$

t_{ca} und t_{sr} sind die bekannten Umwandlungspunkte der Komponenten, a und b ihre Mol-% in der Mischung. In den Diagrammen (Kurve Nr. 21) entspricht die ausgezogene Linie dem obigen Ansatz. Die eingezeichneten Punkte sind durch die Messungen festgelegt. Die Gesetzmäßigkeit steht in Übereinstimmung mit anderen additiven Eigenschaften von Mischkristallen. Es darf allerdings nicht außer acht gelassen werden, daß die obenstehende lineare Verknüpfung von Umwandlungspunkt und Zusammensetzung mit einer gewissen Einschränkung aufzunehmen ist. Denn die Temperatur, bei der eine monotrope Umwandlung beobachtbar schnell verläuft, ändert sich mit der Erhitzungsgeschwindigkeit, ein enantiotroper Umwandlungspunkt verschiebt sich dabei nicht. Es ist also

^{9–11} K. E. Zimens⁴.

* Kurven 1–25 s. S. 143.

Kurven Nr. 1–6: Die Umwandlung rhombischer Mischkristalle. Fällungstemperatur 75° . 1: CaCO_3 , rhombisch; 2: $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, 90/10 Mol-%; 3: 70/30 Mol-%; 4: 50/50 Mol-%; 5: 30/70 Mol-%; 6: SrCO_3 . Kurven Nr. 7–12: Monotropie–Enantiotropie. 7: CaCO_3 , auf 550° vorerhitzt; 8: $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, 50/50 Mol-%, auf 750° vorerhitzt; 9: 30/70 Mol-%, auf 900° vorerhitzt; 10: 30/70 Mol-%, erst auf 900° , dann auf 600° vorerhitzt; 11: 30/70 Mol-%, auf 900° vorerhitzt, dann nur bis 650° abgekühlt; 12: 10/90 Mol-%, auf 950° vorerhitzt. Kurven Nr. 13–17: Fällungstemperatur

20° , langsam gefällt: 13: $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, 70/30 Mol-%; 14: 50/50 Mol-%; 15: 30/70 Mol-%. Bei 20° schnell gefällt: 16: SrCO_3 ; 17: 30/70 Mol-%. Kurven Nr. 18–20: Oxalat–Carbonate. 18: CaCO_3 ; 19: $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, 30/70 Mol-%, das Oxalat im Vakuum zu Carbonat zersetzt; 20: 30/70 Mol-%, das Oxalat an Luft zu Carbonat zersetzt. Kurve Nr. 21: Umwandlungspunkte und Zusammensetzung der Mischkristalle. Kurven Nr. 22–25: Gewichtsverlust im CO_2 -Strom. 22: CaCO_3 ; 23: 70/30 Mol-%; 24: 30/70 Mol-%; 25: SrCO_3 .

möglich, daß bei geänderter Erhitzungsgeschwindigkeit die oben angegebene Gerade beim Übergang von den monotropen zu den enantiotropen Mischkristallen einen schwachen Knick erhält.

Monotropie und Enantiotropie des Systems $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$

Um zu entscheiden, ob und wann sich die Monotropie in der Mischkristallreihe zur Enantiotropie wandelt, wurde aus praktischen Gründen jedes der bereits genannten rhombischen Präparate im CO_2 -Strom etwa 50° über seinen jeweiligen Umwandlungspunkt erhitzt und unmittelbar darauf aus dem Ofen gezogen. Dann wurde damit wieder eine Kurve aufgenommen. Sind die Carbonate monotrop, so darf auf dieser zweiten Kurve kein Umwandlungseffekt mehr erscheinen. Er muß dagegen abermals auftreten, wenn in den Kristallen reversible Gitteränderungen vor sich gehen.

Die Präparate selbst hatten bei der Beobachtung unter dem Mikroskop durch die Vorbehandlung keine merkbaren Veränderungen erfahren. Äußere Umrisse und Größe waren erhalten geblieben. Im Vergleich zur ersten Kurvenschar traten aber verschiedene andersartige Erscheinungen an ihnen auf.

Im einzelnen ist an den Kurven Nr. 7–12 zu erkennen, daß das CaCO_3 (Nr. 7) um 490° keine EV-Änderungen erfährt. Durch das Vorerhitzen ist also Calcit entstanden¹². Fast übereinstimmend mit dem anfänglichen Kurvenverlauf für das hexagonale CaCO_3 erweisen sich die EV-Änderungen der vorerhitzten Präparate $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$ 70/30 und 50/50 (Nr. 8). An den kritischen Punkten ist keinerlei Unstetigkeit der Kurven zu erkennen, die auf irgendwelche Veränderungen im Kristall zurückzuführen wäre.

Es scheint beachtenswert, daß der Aragonit-Kristall sogar dann noch monotrop bleibt, wenn die Hälfte der Kationen durch Strontium ersetzt ist. Das Ergebnis wurde durch Röntgenaufnahmen bestätigt. Die Linienanordnung für die beiden vorbehandelten Präparate war der des Calcits ähnlich [Abb. 2b für $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$ 70/30].*

Ein überraschend neuartiges Verhalten stellt sich an dem vorerhitzten Carbonat 30/70 ein (Kurve Nr. 9). Es fällt zunächst die ungewöhnlich gut ausgeprägte Spitze bei 790° auf. Sie hebt sich auffällig von der bisher üblichen Anzeige

der Modifikationsänderungen an strontiumreichen Mischkristallen ab. Aber sie liegt wenigstens an der gleichen Stelle, an der auch die Umwandlung der nicht vorerhitzten Mischkristalle dieser Zusammensetzung vor sich geht. Darüber hinaus vollzieht sich völlig unerwartet ein schneller Anstieg und Abfall des EV um 590° .

Eine Erklärung dafür ließ sich finden, als die Röntgenaufnahme dieses vorerhitzten Präparates vorlag. An sich wäre man geneigt, derartig strontiumreiche Mischkristalle für enantiotrop zu halten, so daß sie also nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder in das rhombische Gitter zurückschlagen. Im Gegensatz dazu zeigten die Debye-Scherrer-Aufnahmen der auf etwa 840° erhitzten und wieder abgekühlten Carbonate keine Linien des rhombischen Systems, sondern eine Anordnung der Interferenzen, die — abgesehen von gewissen Veränderungen ihrer Abstände und Intensitäten — der des hexagonalen CaCO_3 nahekommt (Abb. 3b).

Hiernach könnte folgende Annahme statthaft sein. Der Aufbau beider Gitterformen dieser Mischkristalle ist so ähnlich, daß beim Abkühlen keine Rückumwandlung der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation in die rhombische Ausgangsform erfolgt. Vielmehr bleibt jene unterhalb des Umwandlungspunktes als zwar instabiler Zustand bestehen. Wird dann die beträchtlich unbeständige Form wieder erhitzt, so taut mit der Auflockerung des Gefüges der eingefrorene Zustand auf. Bei 590° erfolgt dann der Übergang in die schon vorher erwartete rhombische Struktur; dadurch ist die erste Spitze in Kurve Nr. 9 gegeben. Bei 790° geht jetzt natürlich wieder die übliche Umwandlung rhombisch-hexagonal vor sich. Dem entspricht die zweite Spitze.

Diese Auffassung ließ sich durch einige weitere EV-Kurven und Röntgenaufnahmen festigen. Wenn z. B. die vom Vorerhitzen auf 850° hexagonal gewordenen Carbonate 30/70 beim zweiten Hochheizen bis gegen 600° eine Rückumwandlung ins rhombische Gitter erfahren, dann müßte die dritte Kurve, die der doppelten Vorbehandlung folgte, mit der für das ursprünglich rhombische Präparat (Nr. 5) übereinstimmen. Kurve Nr. 10 bestätigt das. Die EV-Spitze bei 590° ist verschwunden, und sonst herrscht hinreichende Übereinstimmung mit Kurve 5.

Auch dem röntgenographischen Befund nach ist ein auf 850° vorerhitztes hexagonales Präpa-

¹² K. E. Zimens⁴.

* Abb. 1–4 s. Tafel S. 128b.

rat 30/70 nach abermaligem Erhitzen auf etwa 650° wieder rhombisch geworden (Abb. 3 c).

Weiterhin konnte das Einfrieren der hexagonalen Struktur, das bisher aus der ersten Spitze der Kurve Nr. 9 und aus der Röntgenaufnahme zu erschließen war, durch eine weitere Kurve unmittelbar anschaulich gemacht werden. Dazu war es notwendig, die hexagonal gewordenen Carbonate einmal nicht unter 590° abkühlen zu lassen, denn sonst wird die Instabilität des Gitters so groß, daß es bei einer neuen Kurve die Aufhebung des Zwangszustandes zugunsten der rhombischen Struktur erfährt, sobald es wieder über die kritischen 590° erhitzt wird. Um das zu vermeiden, wurden Carbonate 30/70 im Emanierofen auf 850° erhitzt, dann aber nicht herausgenommen, vielmehr kühlten sie mit dem Ofen im Verlauf einer Stunde lediglich auf 650° ab. Die anschließend aufgenommenen Kurven (Nr. 11) wiesen nun bei 790° keine Spitze auf, sondern der EV-Anstieg verlief hier völlig stetig, ähnlich wie bei anderen hexagonalen Präparaten.

An Mischkristallen der Zusammensetzung 10/90 (Kurve Nr. 12) ist diese besondere Umwandlungsfolge wieder verschwunden; sie zeigen reine Enantiotropie wie das vorerhitzte SrCO_3 allein. Es besteht nur der Unterschied, daß entsprechend dem Zusatz an kleineren, stärker kontrapolarisierenden Ca-Ionen die Umwandlung etwas früher vor sich geht.

Recht auffällig ist es, wie verschieden sich die Gitterumwandlungen an den vorerhitzten und den nicht vorbehandelten Präparaten ab 30/70 über 10/90 bis zum reinen SrCO_3 ausprägen. Die im Richtungswechsel des EV vorher kaum angedeuteten Umwandlungsspitzen sind außerordentlich scharf geworden; mehrmaliges Vorerhitzen auf dieselbe Temperatur ändert daran nichts mehr. Eine Erklärung dafür fehlt.

Die Beeinflussbarkeit der Calcit-Struktur durch Strontium-Zusatz

Weiterhin wurde die Frage gestellt, in welchem Gittertyp sich die Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung ausbilden, wenn sie nach Vorschriften gefällt werden, die das CaCO_3 für sich allein sogleich in der hexagonalen Form entstehen lassen, insbesondere wie weit diese dann dem normalerweise rhombischen SrCO_3 seine Struktur aufzwingt.

Das Herstellungsverfahren der Carbonate wurde nur so weit abgewandelt wie nötig, um von der Aragonit- zur Calcit-Darstellung zu gelangen. Es genügte, allein die Fällungstemperatur von 75° auf 20° herabzusetzen¹³. Diese Änderung hatte schon rein äußerlich merkbare Unterschiede in der Niederschlagsbildung zur Folge. Das CaCO_3 und die Ca-reichen Präparate gaben jetzt eine flockige, käsig Ausscheidung, die anfänglich in der Lösung schweben blieb. Beim Waschen durch Dekantieren veränderte sich die Fällung allmählich, sie ballte sich zusammen und sank als grobes, sandiges Pulver zu Boden. Vom CaCO_3 sind im Verlauf dieser Alterung sehr schön ausgebildete, scharfkantige prismatische Kristalle entstanden. Die strontiumreichen Carbonate 30/70 und das reine SrCO_3 setzen sich viel rascher ab; schon während des Ausfällens verlieren sich die schwebenden Flocken. Bemerkenswert war es, welche verschiedenen Formen die Kristalle der einzelnen Präparate trotz der praktisch übereinstimmenden Fällungsbedingungen annahmen.

Auffällig gut entwickelten, scharfkantigen Prismen des CaCO_3 stehen feine SrCO_3 -Nadeln gegenüber. Sie ähnelten in ihrer Form den aus heißen Lösungen gewonnenen. Doch mit etwa $2\text{--}3\mu$ Länge und etwa $0,5\mu$ Breite sind sie deutlich kleiner als die Nadeln des heißgefällten SrCO_3 . Während die beiden reinen Komponenten die von echten Kristallen geforderten ebenen Begrenzungsflächen aufweisen, sind die Mischkristalle nun immer mehr oder weniger abgerundet und kugelförmig ausgebildet, ungefähr $3\text{--}12\mu$ im Durchmesser.

Den Emanierkurven nach ist das kalt gefällte CaCO_3 hexagonal, d. h. die Herabsetzung der Fällungstemperatur brachte das erwartete Ergebnis. In Kurve Nr. 13 für kalt gefällte Mischkristalle 70/30 ist in bezug auf die Umwandlung noch kein Einfluß seitens des Strontium-Zusatzes zu erkennen; sie sind demnach ebenfalls hexagonal.

Mit dem Präparat 50/50 (Nr. 14) tritt eine auffällige Veränderung in der Reihe ein. Das Anfangs-EV liegt mit rd. 6 % immer beträchtlich höher als vorher, der EV-Anstieg setzt viel früher ein als sonst. Außerdem erfolgt immer wieder bereits bei 660° ein deutlicher Abfall im Gegensatz zu der bisher an heißgefällten Präparaten 50/50 erst bei 690° beobachteten Unstetigkeit. Auf 750° vorerhitzte Präparate dieser Art geben wieder den gleichen Kurventyp, wie er bereits für 50/50 hexagonal (Nr. 8) gezeichnet wurde.

Damit stellt sich eine interessante Tatsache heraus:

Das SrCO_3 zwingt in diesem Mischungsverhältnis dem CaCO_3 seine rhombische Form auf trotz der Calcit-Fällungsbedingungen, die zu hexago-

¹³ Rose⁷.

nen Kristallen führen sollten. Die dem SrCO_3 zugehörige Enantiotropie geht solchen Mischkristallen jedoch verloren, und ihre Umwandlung bleibt irreversibel wie die des reinen CaCO_3 .

Das Anfangs-EV des vorerhitzten 50/50-Präparates ist von 6% auf 0,4% abgefallen, obgleich sich an der Korngröße äußerlich überhaupt nichts geändert hat.

Abermals herangezogene Röntgendiagramme bestätigten das Ergebnis. Sie enthielten scharfe Linien des hexagonalen Systems für das kaltgefällte CaCO_3 , für 70/30 und auch für das vorerhitzte 50/50, dagegen rhombische Linienanordnung für die nicht vorerhitzten, unter Calcit-Fällungsbedingungen hergestellten Mischkristalle 50/50. Zusätzlich sind die Interferenzen des letztgenannten Systems ziemlich verschwommen. Ein Zeichen für den auch durch die Emaniermethode aufgedeckten Fehlordnungszustand.

Beide, Röntgenaufnahmen und Anfangs-EV-Werte, sagen übereinstimmend aus, daß sich die kaltgefällten Carbonate während ihres Alterungsvorganges in bezug auf ihren inneren Aufbau recht verschieden entwickelt haben. Gegen die regelmäßige und dichte Anordnung der Ionen im CaCO_3 und 70/30 steht das stark gestörte Gitter 50/50.

Dessen Unregelmäßigkeiten im Kristallaufbau erleichtern der Emanation die Diffusion und verursachen den schnellen Anstieg des von vornherein höher liegenden EV. Die Beseitigung der Gitteraufbaufehler scheint in beschleunigtem Maße zusammen mit der Umwandlung zu erfolgen. Dies ist wohl der Grund dafür, daß in Kurve Nr. 14 der Abfall bei 660° stärker ist als in Kurve Nr. 4 für die heißgefällten Carbonate der gleichen Zusammensetzung. Die um 30° früher einsetzende monotrope Umwandlung der kaltgefällten Carbonate 50/50 ist vermutlich ebenfalls durch die geringere Ordnung im Kristallaufbau bedingt. Die fehlgeordneten Gitterbausteine erlangen schon bei etwas niedrigerer Temperatur die notwendige Beweglichkeit, um den an die Monotropie geknüpften Zwangszustand aufgeben zu können.

Wieder etwas Neues bringt das System 30/70 (Nr. 15). Mit einem EV, das etwas höher liegt als das der heißgefällten Mischkristalle, beginnt die Kurve. Bei 800° erscheint der bereits bekannte Effekt, der bekundet, daß auch bei der 20° -Fällung primär die rhombische Struktur entstand. Davor liegen zwei neuartige Unstetigkeiten, und

zwar bei 550° und 700° . Sie fehlen am reinen SrCO_3 , das ebenfalls bei Zimmertemperatur gefällt wurde. Dafür unterscheidet dieses sich aber schon äußerlich von dem vorgenannten Präparat. Seine feinteiligen Nadeln sind wesentlich besser durchgebildet als die kugeligen Verwachsungskonglomerate der Carbonate 30/70.

Es sei an dieser Stelle betont, daß keine der angeführten Kurven ein einmaliges Zufallsergebnis ist; in jedem Falle wurde durch mehrfache Wiederholung der zugehörigen Carbonatfällung die Reproduzierbarkeit festgestellt.

Wenn die eben erwähnten Unstetigkeiten mit dem Fehlordnungszustand der Kristalle im Zusammenhang stehen, so müßten sie stärker hervortreten, sobald bei der Fällung im Sinne der Tammannschen Regel¹⁴ die Keimbildungsgeschwindigkeit gegen die Kristallisationsgeschwindigkeit mehr zur Wirkung kommt, d. h. also der innere Aufbau der Kristalle unregelmäßiger wird.

Für eine neue Kurvenserie wurden daher die Präparate mit wesentlich erhöhter Fällungsgeschwindigkeit niedergeschlagen. Die 20° warme Nitratlösung floß nicht mehr mit einer Geschwindigkeit von $100 \text{ cm}^3/360 \text{ sec}$ aus dem Zulaufgefäß in die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung, sondern mit einer solchen von $100 \text{ cm}^3/20 \text{ sec}$.

An den Kurven Nr. 16/17 tritt in der Tat die erwartete Veränderung auf. Das Anfangs-EV für 30/70 (Nr. 17) ist jetzt mit 6% gemäß den verstärkten Unregelmäßigkeiten im Aufbau größer als vorher. Der Haltepunkt bei 500° ist zwar verschwunden, vielleicht wird er durch den kräftigen EV-Anstieg überdeckt, dagegen ist der Abfall im EV bei 700° entsprechend den erheblicheren Gitterstörungen stärker geworden. Am SrCO_3 (Nr. 16) tritt endlich auch die gleiche Erscheinung auf. Gleichlaufend damit sind seine Kristalle nicht mehr nadelig, sondern ähnlich grobkörnig wie die der Mischkristalle, so daß sich auch äußerlich die gegenseitige Annäherung der Strukturen kundtut.

Der irreversible Charakter, den man solchen Gitterstörungen zuschreiben muß, wird durch Aufnahmen bestätigt, die vorgenommen wurden, nachdem die Präparate bis zu dem Endpunkt der Rekristallisation (gleichbedeutend mit dem erneuten Anstieg nach 750°) erhitzt waren. Sie besaßen dann wieder das übliche niedrige Anfangs-EV, obwohl abermals nichts an der Korngröße

¹⁴ G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903, S. 148.

der Sekundärteilchen verändert war, und hatten die genannten Unregelmäßigkeiten im Linienzug verloren.

Die Kurven für schnell gefälltes 50/50, 70/30 und CaCO_3 sind nicht gezeichnet, sie unterscheiden sich kaum von denen für die langsamen Kaltfällungen.

Auffällig war es, daß die Ca-reichen Mischkristalle 70/30 und das CaCO_3 in den Kurven auch nun noch keine Rekristallisationserscheinungen aufwiesen, ebenso wie sie nur scharfe Röntgenlinien gaben, obwohl sie sich zunächst genau so schleimig abschieden wie alle anderen Kaltfällungen auch. Es muß angenommen werden, daß sich die dazugehörige Instabilität der Präparate mit überwiegendem Ca-Gehalt bereits während des Auswaschens der Fällungen spontan verlor. Es schien so, als ob in diesem Falle die Alterung langsamer vor sich ging als an den strontiumreichen Kristallen, und dadurch könnte die Bedingung gegeben sein, unter der sich sogleich ein höherer Ordnungszustand der Mischkristalle mit hohem Ca-Gehalt einstellt.

Es gelang, diesen Alterungsvorgang am CaCO_3 weitgehend aufzuhalten. Das Ergebnis war ein fehlgeordnetes rhombisches Gitter, obwohl die Fällungstemperatur auf 20° gehalten und nur die Konzentration der Lösungen heraufgesetzt wurde¹⁵.

Danach scheint die oben nach Rose angegebene Art und Weise der Calcit-Herstellung gar nicht spezifisch für Calcit-Ausbildung zu sein, sondern es bildet sich gemäß der Ostwaldschen Stufenregel auch bei Kaltfällungen zuerst die energiereichere Aragonit-Modifikation.

An kaltgefällten Mischkristallen 70/30 konnte der Alterungsvorgang häufig nicht verhindert werden. Deswegen kann auch keine sichere Aussage gemacht werden, ob auch die *primäre* Gitterausbildung der kaltgefällten Mischkristalle 70/30 rhombisch ist.

Gitterstörungen in den Oxalat-Carbonaten

Um den Einwand zu beheben, der in den Kurven Nr. 14–17 bei 700° auftretende Effekt rühre nicht von dem Fehlordnungszustand der Kristalle her, sondern hänge etwa mit dem Austritt von Verunreinigungen aus den Verwachsungskonglo-

meraten zusammen, wurde nach einem neuen Herstellungsverfahren für die Carbonate gesucht. Dieses sollte mit Sicherheit die Ausbildung von Gitterstörungen in sich bergen und gleichzeitig das Verbleiben flüchtiger Verunreinigungen ausschließen. Eine geeignete Möglichkeit dazu bestand darin, Erdalkalioxalate vorsichtig in Carbonat überzuführen. Infolge der Abgabe von Kristallwasser und Kohlenmonoxyd treten Leerstellen zwischen den Carbonatbausteinen auf, die sich durch ein erhöhtes EV bei Zimmertemperatur und in irreversibler Gitterausheilung bei thermischer Behandlung geltend machen sollen.

Die Oxalate wurden wieder „umgekehrt“ gefällt. Die ThX-haltigen, verdünnten Erdalkalinitrat-Lösungen flossen in eine Lösung, die Ammoniumoxalat und Oxalsäure im bestimmten Mischungsverhältnis enthielt. Dieses war so ausprobiert, daß die 4-proz. Lösung den zur Ausbildung großer Kristalle geeigneten p_H -Wert besaß und den notwendig quantitativen Umsatz ausreichend gewährleistete. Die calciumreichen Oxalate waren $2\ \mu$ breit und $5\text{--}8\text{--}12\ \mu$ lang. Mit dem Strontiumgehalt stieg die Korngröße. Das reine Strontiumsalz schied sich in starken Prismen ab; diese waren $5\text{--}10\ \mu$ breit und $100\text{--}200\ \mu$ lang und zeichneten sich durch einen schönen seidigen Glanz aus.

Die Zersetzung der Oxalate ging im Hochvakuum bei 590° vor sich. Die entstandenen Carbonate waren von gleichzeitig ausgeschiedenem Kohlenstoff tief-schwarz gefärbt; ihr Freisein von Oxalaten wurde gegen KMnO_4 geprüft.

In allen 4 Kurven [für CaCO_3 (Nr. 18); SrCO_3 und $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ 70/30 und 30/70 (Nr. 19)] tritt ein mehr oder weniger starker Buckel auf, und zwar wieder gegen 700° . Er fehlt diesmal auch beim CaCO_3 und Präparat 70/30 nicht, da die Verhältnisse ihrer Entstehung jetzt die sofortige Ausheilung der Gitterstörungen durch Umkristallisation ausschließen. Das Anfangs-EV liegt erwartungsgemäß immer recht hoch.

Alle diese Präparate gaben auch wieder unscharfe Röntgendiagramme, deshalb erschien es als sicher, daß die Lückenbildung hier, wie die Fehlordnung bei verschiedenen schnell gefällten Carbonaten, das Diffusionsvermögen der Emanation heraufsetzt. In dem gelockerten Gefüge werden die Gitterschwingungen frühzeitig beträchtlich und haben den baldigen Anstieg des EV im Gefolge. Sobald Platzwechselvorgänge im Kristall eine Umgruppierung der Bausteine zu einem besser geordneten System mit verminderter Diffusionsmöglichkeit einleiten, erfolgt der erste Abfall in der Kurve.

¹⁵ Vgl. H. Kallweit, Diss. Univ. Berlin 1943, Kurve u. Röntgenaufnahme.

Unterbricht man die Kurve nach dessen Beendigung und untersucht die Präparate aufs neue, so ist — bei nunmehr scharfen Röntgenlinien — das Anfangs-EV auf 1% abgefallen, auch fehlt der Buckel bei 700°.

Auch hier war das Nachlassen des Anfangs-EV lediglich durch eine Rekristallisation, aber keineswegs durch Sammelkristallisation hervorgerufen. Die Konturen der groben Kristalle waren bei 440-facher Vergrößerung besonders gut zu beobachten, doch ließ sich nie eine Kornvergrößerung der unter dem Mikroskop wahrnehmbaren Sekundärteilchen feststellen, wenn sie auf 750° erhitzt waren. Das Absinken des EV bei 700° ist demnach allein auf die Herabsetzung seines Diffusions-, aber nicht auf die des Rückstoßanteiles zurückzuführen; mit dem Ausstoßen von Verunreinigungen kann es nicht in Zusammenhang gebracht werden, zumal ihr Vorhandensein wegen des Pumpprozesses bei 590° unwahrscheinlich ist.

Darüber hinaus ist u. a. auf eine Besonderheit hinzuweisen, durch die sich z. B. die Oxalat-Carbonate 30/70 auszeichneten.

An Kurve Nr. 19 für Oxalat-Carbonat 30/70 ist zu beachten, wie der erste Abfall glatt bis zu 800° hin fortschreitet, obwohl sonst an dieser Stelle die Umwandlung rhombisch-hexagonal lag. Das zwang zu der Folgerung, daß selbst die 70 Mol-% SrCO_3 enthaltenden Carbonatmischkristalle aus den Oxalaten (Abb. 4a) sogleich in der hexagonalen Form entstehen können. Röntgenaufnahmen bestätigen das (Abb. 4b). An sich kaum berechtigte Bedenken, es sei durch die vorausgegangene Oxalatfällung die richtige prozentuale Zusammensetzung mißglückt, waren leicht zu beheben, denn es trat sofort wieder die komplexe Umwandlung mit den beiden charakteristischen Spitzen auf (wie Nr. 9), wenn das Oxalat-Carbonat auf 950° vorerhitzt war.

Die Oxalate 30/70 wurden zusätzlich, d. h. in einem offenen horizontalen Röhrenofen (innerer Durchmesser 15 mm), unter Atmosphärendruck bei 560° in Carbonate übergeführt. Diese waren jetzt nur schwach grau gefärbt. Die zu ihnen gehörige Kurve (Nr. 20) gestattete zunächst keine klare Entscheidung, ob bei 790° wieder die Umwandlung rhombisch-hexagonal vor sich ging, oder ob zufällig an der gleichen Stelle nur eine Gitterausheilung hexagonaler Kristalle kenntlich gemacht wurde. Die Röntgenaufnahme klärte zu-

gunsten der rhombischen Gitterausbildung auf (Abb. Nr. 4c).

Damit ergab sich der auffallende Tatbestand, daß die kristallographische Ausbildung der für ihre labile Art bereits bekannten Mischkristalle 30/70 stark davon abhängig ist, wie der Oxalatzerfall vonstatten geht. Das gleiche Oxalat gibt hexagonale Carbonatkristalle, wenn es im Vakuum zersetzt wird, dagegen rhombische, wenn die Umwandlung an der Luft unter normalem Druck verläuft.

Das Aussehen der Kristalle wies darauf hin, daß für den Zerfallsmechanismus Unterschiede bestehen. Die starke Kohlenstoffausscheidung, wie sie bei der Vakuumzersetzung auftritt, fordert einen Reaktionsverlauf nach dem Schema: $2\text{SrC}_2\text{O}_4 = 2\text{SrCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$. Unter Atmosphärendruck geht der Abbau anscheinend bevorzugt nach der Gleichung: $\text{SrC}_2\text{O}_4 = \text{SrCO}_3 + \text{CO}$ vor sich.

Ließe sich nachweisen, daß ein kleineres CO_3 -Radikal hinterbleibt, wenn jeweils aus einem einzelnen Oxalat-Ion ein CO-Molekül entweicht, als wenn zwei getrennt stehenden Oxalat-Ionen zur Carbonatbildung CO_2 und C entnommen wird (das entstandene CO_3 also eine größere Wirkungssphäre hat), so wäre dieser Größenunterschied im Goldschmidtschen¹⁶ Sinne anzusetzen. Denn er könnte dann in dem strukturell empfindlichen Mischkristallsystem 30/70 so liegen, daß im ersten Fall — wie bei schwacher Kontrapolarisation — das rhombische Gitter entsteht, im zweiten Fall — entsprechend einer stärkeren Kontrapolarisationswirkung — sich das Oxalat sogleich in die hexagonale Form wandelt.

Die Spaltung der Mischkristalle

Schließlich soll an den verhältnismäßig übersichtlichen Kurven Nr. 1—6 kurz betrachtet werden, wie die Emaniermethode auf die Spaltung der Mischkristalle und ihrer Komponenten anspricht.

Vergleichsweise wurde die thermische Zersetzung auf gravimetrische Art verfolgt.

Unter möglichst gutem Angleichen an die Verhältnisse, wie sie bei den EV-Messungen herrschten, wurden im Emanierofen Carbonatmengen, die den durchschnittlichen Kurveneinwaagen entsprachen, jeweils von 20° ab auf die Temperatur erhitzt, die in der

¹⁶ V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsges. VII u. VIII, Skr. Akad. Oslo, Math.-Naturwiss. Kl. 1935.

nachfolgenden graphischen Darstellung hervorgehoben ist. Auch die Anheizgeschwindigkeit, die Größe der Platinschiffchen und der Kohlensäurestrom wurden nicht geändert. Die Schichtstärke der Carbonate in den Platinschiffchen betrug 2–3 mm. Das Abkühlen der Spaltprodukte erfolgte unter geeigneten Vorichtsmaßnahmen, um die Aufnahme von H_2O und CO_2 weitgehend auszuschalten. Verschiedentlich traten trotzdem beträchtliche unkontrollierbare Schwankungen in Parallelauswaagen auf. Es wurden aber so viele Bestimmungen durchgeführt, daß die nachfolgenden Diagramme angenähert Geltung haben sollten.

Der gravimetrischen Bestimmung nach ist z. B. am CaCO_3 (Kurve Nr. 22), wird es in CO_2 -Atmosphäre erhitzt, bis 900° noch nichts verändert, bei 950° sind in lebhaftem Sprung etwa 25 %, bei 1000° 30% CO_2 abgegeben, und erst sehr allmählich nähert sich der Gewichtsverlust mit steigender Temperatur dem theoretischen Wert für vollkommene Spaltung (gestrichelte Linie in der Zeichnung). Die scharfe Spitze bei 940° in der EV-Kurve¹⁷ für heißgefälltes CaCO_3 zeigt also nicht das Ende seiner Spaltung, sondern ihren Beginn an. Die Emaniermethode erlaubt also keine Aussage darüber, wann sich das CaCO_3 völlig zu CaO zersetzt hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim SrCO_3 . 100° nach dem Abfall bei 1270° ist ebenfalls noch ein Rest von CO_2 (10%) in der Substanz zurückgeblieben (Nr. 25).

Da unter den herrschenden Versuchsbedingungen schon die CO_2 -Abgabe der Komponenten in einem Temperaturbereich erfolgt, ist es nicht möglich, an Hand solcher Gewichtsbestimmungen genaue Aussagen über den Zerfall der Mischkristalle zu machen. Weil aber das SrCO_3 bis 1230° unverändert bleibt, wird eines sicher: Da den Mischkristallen 70/30 (Nr. 23) bei 1000° bereits 10% CO_2 fehlen, hat unweigerlich der Zerfall in diesem Temperaturgebiet begonnen, obwohl in den EV-Kurven kein Abfall darauf hinweist. Da weiterhin bei 1200° schon soviel CO_2 abgegeben ist, wie dem Zerfall des CaCO_3 -Anteils allein entspricht, andererseits aber reines CaCO_3 (Nr. 22)

bei 1200° noch nicht völlig gespalten ist, kann man annehmen, daß bereits ein Teil der unter Sr-Einfluß stehenden CO_3 -Komplexe mitzerfallen ist. Außerdem wird zum Ausdruck gebracht, wie der Ca-Zusatz die Sr-Kräfte beeinflusst, denn bei 1350° ist der theoretische Gesamtgewichtsverlust besser erreicht als am reinen SrCO_3 bei der gleichen Temperatur.

In dem Sr-reichen System 30/70 beginnt die Spaltung (Nr. 24) erst bei höherer Temperatur. Bei 1000° ist im Gegensatz zu 70/30 noch kaum eine Gewichtsabnahme eingetreten. Es ist wieder bei 1200° der CaCO_3 -Zerfallswert erreicht, bei 1350° ist, in Übereinstimmung mit dem Sr-Zuwachs, der Abstand vom theoretischen Gewichtsverlust größer als in 70/30, die Differenz der des SrCO_3 stärker angenähert.

Danach wird aus einem Rückblick auf die eingangs gezeigten Kurven Nr. 1–6 offenbar, daß die Emaniermethode die Spaltung der Mischkristalle in Oxyd und CO_2 , im Gegensatz zu ihren kristallographischen Umwandlungen, nicht deutlich zum Ausdruck bringen kann. Lediglich am System $(\text{Ca, Sr})\text{CO}_3$ 90/10 (Nr. 2) ist der Einfluß der Ca-Komponente an der Spitze bei 980° zu sehen. Im System 70/30 (Nr. 3) ist der Einfluß des CaCO_3 -Anteils auf den Spaltungsverlauf nur noch sehr undeutlich zu erkennen. Die weiteren Kurven (Nr. 4 und 5) unterscheiden sich in dem Gebiet, das jetzt von Bedeutung ist, kaum noch vom SrCO_3 . Lediglich der letzte Abfall um 1200° setzte, je nach der Ca-Einlagerung, ein wenig früher ein als am reinen SrCO_3 .

Wenn also schließlich der Beginn der CaO -Bildung nicht mehr durch einen Abfall, sondern höchstens durch einen Richtungswechsel im EV oder gar nicht gekennzeichnet ist, so liegt das sicher in der Methode begründet. EV-Abfall, hervorgerufen durch das teilweise gebildete, schwächer emanierende Oxydgitter, wird dann von dem EV des verbleibenden, besser emanierenden Carbonatgitters überdeckt.

¹⁷ K. E. Zimens⁴.