

JAN 25 1901

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.



1900. Heft I.

München.

Verlag der K. Akademie.

1900.

In Commission bei G. Franzmann, Verleger in Berlin.

Ueber Conchit, eine neue Modification des kohlen- sauren Kalkes.

Von Agnes Kelly aus London.

(Eingelaufen 11. Mai.)

Im Laufe einer Untersuchung über Kalk-Ausscheidungen im Thierreich und besonders über Molluskenschalen ergab sich das Resultat, dass dieselben nicht aus Aragonit bestehen, wie G. Rose angab, sondern aus einem optisch einaxigen, negativ doppelbrechenden Mineral, welches sich von Kalkspath durch verschiedene Eigenschaften unterscheidet, und welches ich mit dem Namen Conchit (κόγχη, Schale) bezeichne. Ich habe weiter beobachtet, dass dieselbe Modification auch als Mineral an verschiedenen Orten zu finden war — allerdings immer nur in krystallinischen Aggregaten. Ihre Eigenschaften habe ich sowohl an diesen Krystall-Aggregaten als auch am Conchit der Schalen untersucht.

Verschiedene aus Conchit bestehende Schalen wurden sowohl qualitativ wie quantitativ analysirt. In *Cardium edule*, der Herzmuschel, waren ausser kohlen-saurem Kalk und vielleicht Spuren von Na Cl, keine anorganischen Bestandtheile nachzuweisen. Die folgenden Bestimmungen von CO₂ und CaO wurden an derselben ausgeführt:

$$\begin{array}{r}
 \text{CO}_2 = 42.45 \% \\
 \text{CaO} = 54.63 \text{ ,} \\
 \hline
 97.08 \%
 \end{array}$$

Die übrigen 2.92% waren organische Materie, welche sich nicht direct bestimmen liess.

In Cyrena (sp.?) habe ich nur CaO bestimmt, der daraus berechnete CaCO₃ war 97.2%.

Von den entsprechenden Krystallaggregaten der anorganischen Natur, vor allem Sinterbildungen und Incrustationen, wurden keine quantitativen Analysen gemacht. Sie bestanden fast ganz aus CaCO₃, nur waren in den Incrustationen aus Gefässen und Wasserbädern immer Spuren von Eisen vorhanden.

Die Umstände, unter welchen Conchit aus Wasser auskrystallisirt, sind noch nicht genau untersucht. Er scheidet sich aus Brunnenwasser und aus Lösungen von doppeltkohlensaurem Kalk bei ca. 30°—100° C. aus; bei 168° C. (7,5 Atm. Druck) habe ich nur Aragonit gefunden.

Conchit (und nicht Aragonit) zusammen mit Kalkspath-Rhomboëdern wird gebildet, wenn man siedende Lösungen von CaCl₂ und Na₂CO₃ mischt.

Conchit löst sich sehr leicht in Säuren; da aber der Aggregatzustand ein so wichtiges Moment für die Lösungsgeschwindigkeit ist, kann man nicht sicher sagen, ob er sich wirklich leichter löst als Kalkspath. Gegenüber den Atmosphäriken ist Conchit sicher labiler als Kalkspath. Im „Coralline Crag“ kommen fast ohne Ausnahme als wohlerhaltene Fossilien nur solche vor, die nachweisbar ursprünglich aus Kalkspath bestanden, während diejenigen, deren ursprüngliche Substanz Conchit war, nur als Steinkerne erhalten blieben.

Conchit gleicht Aragonit und Ktypeit darin, dass er sich bei erhöhter Temperatur in Kalkspath umwandelt, unterscheidet sich aber von Aragonit dadurch, dass die Umwandlung bei bedeutend niedrigeren Temperaturen stattfindet. Man kann dies am leichtesten durch Parallel-Versuche nachweisen; so wandelt sich, z. B. in Dämpfen von Quecksilber, also bei 360°, oder auch in gerade geschmolzenem Blei, d. h. bei 325°, Conchit um, während Aragonit, ebenso behandelt,

keine Umlagerung erfährt. Aragonit-Krystalle zerfallen zwischen 373° und 380° , aber erst nach einer Erhitzung auf 405° ist es mir sicher gelungen, ein einaxiges Axenbild zu sehen und dadurch die Umwandlung in Kalkspath zu constatiren. Conchit fängt schon zwischen 300° und 310° an sich in Kalkspath umzuwandeln, wie man aus dem Auftreten der für Kalkspath charakteristischen Spaltbarkeit und Zwillingslamellirung sicher nachweisen kann. Während der Umwandlung wird die Orientirung der Hauptaxe im Allgemeinen nicht verändert.

Da nur feinfaserige Aggregate zur Verfügung standen, ist es möglich, dass das specifische Gewicht wegen der Porosität etwas zu niedrig bestimmt ist. Der höchste Werth, welchen eine directe Messung ergeben hat, war = 2.865 für eine Incrustation aus einem Kessel. Krystallaggregate aus Karlsbad und andere Incrustationen aus Kesseln, Wasserbädern und Gefässen ergaben zwischen 2.830 und 2.845. Von Cyrena wurde durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Kalkgehaltes und des specifischen Gewichtes der organischen Materie der Werth zu 2.874 berechnet.

Die Härte ist bedeutend grösser als die von Kalkspath, Spaltbarkeit ist nicht nachzuweisen.

Conchit ist einaxig negativ wie Kalkspath oder wenigstens nahezu einaxig. In Conchitschalen, die aus parallelen Lamellen bestehen, sieht man zuweilen ein zweiaxiges Axenbild mit einem sehr kleinen Winkel der optischen Axen, wie man es sehr häufig auch sonst bei einaxigen Substanzen beobachtet.

Die Brechungsindices wurden für Natriumlicht bestimmt:

a) Nach der Total-Reflexions-Methode von Wollaston (mittelst eines Prismas auf einem Spectrometer). Da nur Krystall-Aggregate mit mehr oder weniger parallelen Krystallaxen und keine einheitlichen Krystalle zur Verfügung standen, war es unmöglich, völlig scharfe Grenzen zu sehen. Die mittleren Werthe von mehreren Beobachtungen an einem

polirten Schliiff von *Strombus gigas* gaben $\epsilon = 1.527$,
 $\omega = 1.661$.

b) Mikroskopisch, durch Vergleich mit Lösungen, deren Brechungsindices bestimmt werden konnten. Hier war die Fehlergrenze ziemlich gross, ± 1 bis ± 2 Einheiten der dritten Decimale. Die mittleren Werte waren $\epsilon = 1.524$ und $\omega = 1.661^1$).

¹⁾ In letzter Zeit stellte Hr. Dr. Melczer, welcher bereits eine grössere Reihe von Untersuchungen mit dem Abbe-Pulfrich'schen Totalrefractometer ausgeführt hat, auf meine Bitte noch einige Messungen an und theilte mir darüber Folgendes mit: „Zur Bestimmung der Hauptbrechungsexponenten wurden fünf polirte Flächen untersucht, von welchen 1 und 2 ein und derselben *Strombus*-Platte, die 3. einer *Trochus*-Platte, die 4. einer *Anodonta*- und die 5. einer *Cyrena*-Platte angehörten. Von diesen gab nur die erste Fläche, welche nahezu parallel der Schichtung ging, bei Anwendung des verkleinernden Fernrohres einigermassen gute, bis auf ± 2 Minuten einstellbare Grenzen. Durch Ablesungen von 30 zu 30 Grad, Construiren der Grenzcurven und weitere Ablesungen von 10 zu 10 Grad in der Nähe der Maxima und Minima wurden die den Hauptbrechungsindices entsprechenden Grenzwinkel festgestellt und darnach, um die von Herrn C. Viola vorgeschlagene Differenz-Methode anzuwenden (s. Ztschr. f. Kryst. 1898, 30, 439, und 1900, 32, 313), die Grenzwinkel zweier Zeiss'scher Glasprismen gemessen.

Der Verlauf der Grenzcurven war regelmässig und entsprach entschieden einer zweiaxigen Platte und zwar einem in der Nähe der mittleren Hauptschwingungsrichtung gelegenen Schnitte. Die Grenzwinkel an zwei, nahe aneinander liegenden Stellen der Fläche, sodann die Grenzwinkel, brechenden Winkel und min. Ablenkungen der Prismen sind für Na-Licht:

1. Bestimmung	2. Bestimmung	Prisma Nr. 604	Prisma Nr. 2667
→ 61° 31' 20"	61° 32' 30"	62° 11' 0"	54° 31' 45"
61 18 30	61 19 30	49 59 35 (= a)	49 56 20 (= a)
↑ 53 52 40	53 51 0	79 52 30 (= 2δ)	62 17 85 (= 2δ)
53 44 15	53 38 15		

Da der Conchit als optisch negativ bestimmt ist, muss β näher an γ liegen und somit berechnen sich aus der 2. Bestimmung, welche zuverlässiger ist, die Hauptbrechungsindices:

$$\gamma_{Na} = 1.662$$

$$\beta_{Na} = 1.659$$

$$\alpha_{Na} = 1.523$$

Die Doppelbrechung des Conchits ist also bedeutend niedriger als diejenige des Kalkspaths, etwa 0.134—0.137. Dies kann man auch schon erkennen, wenn man gleich dicke Schiffe von Conchit und Kalkspath im polarisirten Licht vergleicht.

Conchit bildet theils Nadelchen und Prismen, theils basische Plättchen, theils endlich rhomboëder-ähnliche Individuen, deren Flächen ungefähr 45° zur optischen Axe geneigt sind.

Fast alle Molluskenschalen bestehen vollständig aus Conchit. Nur *Ostrea*, *Pecten*, *Anomia* und die äussersten Schichten von *Pinna* und *Mytilus* unter den Lamellibranchiaten, sowie *Patella* und *Janthine* unter den Gastropoden, bestehen aus Kalkspath. Die meisten Coelenteraten haben gleichfalls Conchit-Skelette, nur viele Alcyonarien bestehen aus Kalkspath, während dagegen alle Hydrocorallinae und Madreporaria, die ich untersuchte, Conchit abscheiden.

In der anorganischen Natur wurde Conchit in den folgenden Vorkommnissen gefunden: In einem sehr grobkörnigen Erbsenstein von Karlsbad an Stelle des Ktypeits, wie in verschiedenen andern Sprudelsteinen von demselben Orte, sodann in einer blauen Incrustation von Schwaz in Tirol, in blauen und braunen Incrustationen von Schemnitz, in

von welchen γ und β bis auf $\frac{1}{2}$ Einheit und α bis auf 1 Einheit der letzten Decimale für richtig betrachtet werden kann.

Zur Controle für β konnte die 2. Fläche an derselben Platte dienen, welche ungefähr senkrecht zur Schichtung ging. Die Grenzcurven waren an dieser Fläche zwar ziemlich undeutlich, doch zur Feststellung von β und β_1 genügten sie. Durch Construiren der Grenzcurven ergaben sich nämlich für diese die Grenzwinkel $61^\circ 15'$ und $60^\circ 50'$.

Aus obigen Brechungsexponenten folgt:

$$2 V_{\alpha N_a} 15^\circ 50'$$

$$2 E_{\alpha N_a} 26^\circ 25'.$$

Dass sich der Conchit u. d. Mikroskope im Allgemeinen als optisch einaxig verhält, lässt sich vielleicht durch die nur theilweise orientirte Aufeinanderlagerung der Schichten in den Schalen erklären.*

einer braunen Incrustation von Alt-Sohl in Ungarn und in Sinter des Yellowstone Parks. Endlich erwiesen sich verschiedene Exemplare von Eisenblüte als Conchit. Als gewöhnliche Neubildung tritt das Mineral auch im Kesselstein auf, zuweilen gemischt mit Kalkspath.

Der Conchit ist somit eine neue Modification von kohlen-saurem Kalk, welche in ihrem Verhalten eine sehr geringe Stabilität aufweist und selbst labiler ist als Aragonit, wesshalb seine Vorkommnisse in der anorganischen Natur so selten sind, da er theils einer Lösung, theils einer Umwandlung in Kalkspath unterlag. Die Labilität des Conchits ist weiter erwiesen durch Klement's¹⁾ Versuche über die künstliche Darstellung von Dolomit. Fein gepulverter kohlen-saurer Kalk wurde mit krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und einer gesättigten Kochsalzlösung in einem leicht verschlossenen Kölbchen eine bestimmte Zeit lang auf constanter Temperatur erhalten. Hierauf wurde abfiltrirt, ausgewaschen, und der Procentsatz von $MgCO_3$ bestimmt. Kalkspath 10 Stunden bei 100° erwärmt, gab nur Spuren von $MgCO_3$, Aragonit 48 Stunden bei 91° gab 34.6 % und 68 Stunden bei 90° 38 % $MgCO_3$. Korallen aus einer Gruppe, die, wie es scheint, nur Conchit-Skelette hat, lieferten dagegen: *Madrepora prolifera* in 46 Stunden bei 90° 38.5 % $MgCO_3$, *Madrepora humilis* 41.4 % und *Stylopora* (sp.?) 41.9 % $MgCO_3$, woraus Klement den Schluss ableitet, dass die Korallen aus Aragonit bestehen, da ihm eben diese noch labilere Modification des kohlen-sauren Kalkes unbekannt war; die bedeutende Erhöhung aber, welche die Werthe der Magnesiaaufnahme bei den Korallen erfuhren, weist schon, abgesehen von der directen Beobachtung, auf das Vorhandensein einer noch labileren Modification hin, und dies ist eben der Conchit. Da alle riffbildenden Korallen Conchit-Skelette haben, so ist diese grosse Labilität und die leichte Möglichkeit einer Umwandlung in Dolomit für die Theorie der Entstehung des Dolomits von hoher Wichtigkeit.

¹⁾ Tscherm: Min. Petr. Mitth. 1894, 14. Auszug in Zeitsch. f. Kryst. 27, 330.

Amorphes Calciumcarbonat.

F. Link hat zuerst nachgewiesen, dass kohlenaurer Kalk bei seiner Fällung zunächst in kleinen Kügelchen sich ausscheidet, welche nicht auf das polarisirte Licht einwirken und die erst später krystallinisch werden. Ich fand nun im Verlaufe dieser Untersuchungen, dass das Calciumcarbonat in den beiden hinteren Kalkdrüsen des Regenwurms aus kleinen Kügelchen besteht, die gleichfalls einen solchen amorphen Zustand darstellen. Mit Wasser benetzt werden die Kügelchen rasch krystallinisch, wenn sie nicht bei 100° getrocknet sind und die letzten Spuren von Wasser durch Behandlung mit absolutem Alkohol entfernt worden sind; dann bleiben aber die Kügelchen auf die Dauer amorph.

Eine Erniedrigung der Temperatur hat keine Wirkung auf die Kügelchen; durch eine Behandlung bei der Temperatur der siedenden Luft während mehrerer Stunden war keine Veränderung hervorgerufen worden; aber eine Temperaturerhöhung auf 160°—170° genügt, um sie krystallinisch werden zu lassen.

Eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes war nicht möglich, aber durch Bestimmungen des specifischen Gewichtes der getrockneten Kalkdrüsen und der organischen Materie in den Kalkdrüsen und aus dem Kalkgehalt der Drüsen selbst liess sich herausrechnen, dass das specifische Gewicht ungefähr 2,1 sein dürfte. Aehnliche Bestimmungen über den Panzer von *Astacus* oder *Julus* gaben Werthe von 2,2, aber diese sind noch ungenauer, da nicht nur CaCO_3 , sondern auch ungefähr 6 Procent $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ vorhanden ist.

Der Brechungsindex wurde durch mikroskopische Methoden gemessen und zu 1.538 bestimmt. Selbst mit der stärksten Vergrößerung und den empfindlichsten Methoden war gar keine Einwirkung auf das polarisirte Licht zu erkennen.

Solcher amorpher Kalk kommt sehr oft im Thierreich vor, z. B. im Schneckenschleim und (nicht als Kügelchen) in dem Panzer von *Astacus*, *Squilla* und *Julus* und in der Eierschale einer Natter. Durch Behandeln mit Wasser oder durch Erwärmen wird er immer krystallinisch, und dadurch wird wohl auch zu erklären sein, dass er im Mineralreich nicht beobachtet wurde.
